



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa



PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SEMENTES DE CARDO

Inês de Castro e Sengo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Alimentar

Orientador: Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente

Co-orientador: Doutora Helena Margarida Nunes Pereira

Júri:

Presidente: - Doutora Helena Margarida Nunes Pereira, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: - Doutora Maria Luísa Duarte Martins Beirão da Costa, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

- Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

- Doutor Jorge Manuel Barros de Almeida Gominho, Técnico Superior Principal do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Lisboa, 2008

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto “Energy Crops: Possibilities of Large Scale Implementation in the Atlantic Space”, programa de iniciativa comunitária INTERREG III B “ESPAÇO ATLÂNTICO”, Janeiro de 2004-Dezembro de 2007, da responsabilidade da Professora Catedrática Helena Pereira (ISA).

À Professora Suzana Ferreira Dias, que com todo o empenho, nunca desistiu de me incentivar, apoiar e orientar para o sucesso deste trabalho. Foi com imenso prazer que trabalhei com uma excelente profissional, mas também com uma grande amiga, da qual nunca me esquecerei.

Os meus agradecimentos à Rosário, à Marília, à D. Graziela, e à Maria Júlia do DAIAT pela colaboração, auxílio e carinho.

Ao Doutor Jorge Gominho à Eng.^a Isabel Baptista do CEF (DEF) e ao Eng.^o Miguel Martins do DQAA pelo auxílio e colaboração na produção do biodiesel à escala piloto.

À Doutora Teresa Quilhó e à Cristiana do CEF (DEF) que com simpatia e colaboração, me apoiaram no uso do equipamento para medição de áreas, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Eng.^o Eduardo Leitão e todos os colaboradores do IICT pela disponibilização de equipamento laboratorial indispensável à realização deste trabalho.

Ao Eng.^o Lourenço d'Orey e à Fundação Maria Manuel e Vasco de Albuquerque d'Orey pela cedência no uso do reator para produção de biodiesel à escala piloto.

Aos meus pais, Carlos e Laura, pelo acompanhamento, direcção e amor que sempre me deram.

Ao Rui, que está sempre do meu lado com o seu amor, compreensão, força e motivação. Tst.

RESUMO

Com este trabalho pretendeu-se avaliar a utilização do óleo de sementes de cardo (*Cynara cardunculus*, L.) para a produção de biodiesel.

As sementes de cardo apresentaram 7,8% de humidade e 24% de gordura (base seca). Este óleo apresentou uma acidez de 0,6%, índice de iodo de 122, índice de saponificação de 200, e índice de cetano de 46,14.

Os ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) foram obtidos por transesterificação do óleo bruto com metanol, na presença do catalisador (metóxido de sódio), durante 120 minutos. A temperatura da reacção variou entre 26°C e 94°C, a quantidade de catalisador variou entre 0,12% e 2,5% (m/m), e a razão molar metanol/óleo entre 0,95:1 e 11:1, segundo uma matriz central compósita rotativa. A modelação da reacção e optimização das condições operatórias foram conduzidos segundo o Método das Superfícies de Resposta.

Estimou-se um rendimento máximo em EMAG de 97%, aos 30 minutos para uma razão molar de 6,4:1, e 1,4% de catalisador, a 52°C. Na validação do modelo à escala laboratorial obteve-se 94% de EMAG aos 30 minutos de reacção. À escala piloto nas condições optimizadas, obteve-se um rendimento 88% de EMAG aos 90 minutos. Após purificação, este biodiesel satisfaz a directiva DIN EN 14214.

PALAVRAS-CHAVE: Alcoólise, biodiesel, ésteres metílicos de ácidos gordos, metodologia das superfícies de resposta, óleo de cardo, transesterificação.

ABSTRACT

In this work, was investigated the use of oil from cardoon seeds (*Cynara cardunculus*, L.), for biodiesel production.

The cardoon seeds contain 24% of oil, and 7.8% dry matter (dry basis). The oil had a free fatty acid content of 0.6%, an iodine index of 122, saponification value of 200, and cetane number of 46.14.

The production of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) was obtained by transesterification of crude cardoon oil with methanol in the presence of a catalyst (sodium methoxide), for 120 minutes, following a central composite rotatable design. The temperature ranged from 26°C to 94°C, the amount of sodium methoxide was between 0.12% and 2.5% (m/m), and the molar ratio methanol/oil was from 0.95:1 to 11:1. Modeling alcoholysis and optimization of reaction conditions were carried out at a lab-scale via Response Surface Methodology.

The estimated yield in FAME (97%) was obtained after 30 minutes, at 52°C, for a molar ratio of 6.4:1 and a 1.4% of catalyst. The lab-scale model validation obtained 94% of FAME after 30 minutes. The yield of 88% FAME was obtained at pilot scale after 90 minutes under the optimized conditions. After purification the biodiesel showed high quality according to DIN EN 14214.

KEY WORDS: Alcoholysis, biodiesel, cardoon oil, fatty acid methyl esters, response surface methodology, transesterification.

EXTENDED ABSTRACT

To reduce the CO₂ emissions, it was decided by the EU to use a minimum of 10% of biofuels and other renewable fuels, in the transport sector, until 2020. The demand for alternatives, with quality similar to diesel, for use as biofuels, has increased. The production of fatty acids methyl esters (FAME) from vegetable oils (rapeseed oil, sunflower, and soybean), animal fats and oils used in frying has been a growing challenge.

In this work, the use of oil from *Cynara cardunculus*, L. seeds, for biodiesel production was investigated. The cardoon is a spontaneous thistle in the Mediterranean regions, perennial, and with high regenerative capacity, adapts to poor soils and dry areas. Its flowers have traditionally been used as vegetable rennet in the manufacture of cheese. This crop has been studied in a new perspective, for the use as an energy crop, for biomass production for burning, and oil for biodiesel.

The cardoon seeds contain about 24% of oil, and 7.8% dry matter (dry basis). The oil was mechanically extracted with a screw press, with a yield of 74% of oil. The crude oil had an iodine index of 122, a saponification value of 200, a cetane number of 46.14 and a free fatty acid content of 0.6%.

The production of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) was obtained by transesterification of crude cardoon oil with methanol (alcoholysis) in the presence of a catalyst (sodium methoxide), for 120 minutes, following a central composite rotatable design. The temperature of the reaction ranged from 26°C to 94°C, the amount of sodium methoxide used was between 0.12% and 2.5%, and the molar ratio methanol/oil was from 0.95:1 to 11:1. Modeling alcoholysis and optimization of reaction conditions were carried out at a lab-scale via Response Surface Methodology.

The highest yield in FAME (97%) was obtained after 30 minutes reaction time, at 52°C, to molar ratio methanol/oil of 6.4 and a 1.4% concentration of sodium methoxide. The pilot scale tests were performed in a 15L reactor. The yield of 88% FAME was obtained after 90 minutes under the optimized conditions previously established at lab-scale. This is possibly due to mass transfer limitations between the oil and methanol, since the mixing in this equipment is achieved by external recirculation of the reaction medium.

The analysis of the biodiesel from cardoon oil, produced in the pilot scale reactor, showed that it is a high quality biodiesel since its parameters are within the legal limits imposed by DIN EN 14214. An exception was observed for the iodine value (126) that is slightly higher than the imposed limit of 120. However the blend of biodiesel cardoon oil with another of lower iodine value easily resets this value within the legal limits.

Cynara cardunculus, L. proved to be a great asset to the biofuels industry, for its application as an oleaginous.

KEY WORDS: Alcoholysis, biodiesel, cardoon oil, fatty acid methyl esters, response surface methodology, transesterification.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
EXTENDED ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE QUADROS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ENQUADRAMENTO DO TEMA.....	1
1.2. OBJECTIVO DO TRABALHO.....	2
2. O CARDO.....	3
3. CULTURA DE OLEAGINOSAS COMO FONTES DE ENERGIA RENOVÁVEL.....	5
3.1. PROPOSTA DA U.E.....	5
3.2. VANTAGENS E INCONVENIENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	6
3.3. CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL vs GASÓLEO.....	7
4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	9
4.1. ALCOÓLISE.....	9
4.2. VARIÁVEIS QUE AFECTAM A REACÇÃO.....	10
4.2.1. Características do óleo.....	10
4.2.2. Tipo de catalisador.....	10
4.2.3. Tipos de álcoois e razão molar álcool/óleo.....	11
4.2.4. Agitação.....	12
4.2.5. Temperatura e tempo.....	12
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
5.1. MATERIAIS.....	13
5.1.1. Sementes e óleo.....	13
5.1.2. Reagentes.....	13
5.1.3. Equipamentos e utensílios.....	14
5.2. MÉTODOS.....	15

5.2.1. Determinação do teor de humidade/matéria seca das sementes e do bagaço de sementes.....	15
5.2.2. Determinação do teor de gordura das sementes e do bagaço de sementes.....	15
5.2.3. Extracção do óleo por prensa mecânica.....	17
5.2.3.1. Modo de operação da prensa.....	20
5.2.4. Caracterização do óleo de cardo.....	21
5.2.5. Produção de biodiesel (ésteres metílicos dos ácidos gordos) à escala laboratorial.....	22
5.2.5.1. Modo de operação.....	22
5.2.5.2. Análise dos produtos da reacção de alcoólise.....	23
5.2.5.3. Metodologia de Superfície de Resposta e Delineamento Experimental.....	25
5.2.5.3.1. Ensaio realizados.....	28
5.2.6. Produção de biodiesel à escala piloto.....	30
5.2.6.1. Modo de operação do equipamento.....	30
5.2.6.2. Ensaio realizados.....	31
5.2.6.3. Caracterização do biodiesel de óleo de cardo.....	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
6.1. TEOR DE HUMIDADE/MATÉRIA SECA E ÓLEO DAS SEMENTES E DO BAGAÇO DE SEMENTES.....	35
6.2. RENDIMENTO DA EXTRACÇÃO MECÂNICA.....	36
6.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CARDO.....	37
6.4. PRODUÇÃO DE BODIESEL À ESCALA LABORATORIAL- - MODELAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACCIONAIS.....	38
6.4.1. Resultados do RSM.....	38
6.5. VALIDAÇÃO DOS VALORES ÓPTIMOS.....	49
6.6. PRODUÇÃO DE BODIESEL À ESCALA PILOTO.....	49
6.6.1. Caracterização do biodiesel de óleo de cardo.....	51
7. CONCLUSÕES.....	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
9. ANEXO.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 – Planta de cardo.....	03
Fig. 2 – Sementes de cardo inteiras e moídas.....	04
Fig. 3 – Esquema da alcoólise.....	09
Fig. 4 – Aparelhos de Soxhlet em funcionamento.....	16
Fig. 5 – Foto geral prensa.....	18
Fig. 6 – Peças constituintes da prensa.....	18
Fig. 7 – “Nozzles” de 4, 6, 7, 8 e 9 mm.....	19
Fig. 8 – Saída de óleo e bagaço.....	19
Fig. 9 – Reactor de vidro de parede dupla (25mL).....	22
Fig. 10 – Exemplo de uma placa de cromatografia com as diferentes bandas dos constituintes da amostra: monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG), triacilgliceróis (TAG) e ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG).....	24
Fig. 11 – “Central Composite Rotatable Design” para dois factores x_1 e x_2	26
Fig. 12 – Reactor cedido pela Fundação Maria Manuel e Vasco de Albuquerque d'Orey.....	31
Fig. 13 – Recolha do biodiesel.....	32
Fig. 14 – Glicerol recolhido aos 30 e 60 minutos.....	33
Fig. 15 – Biodiesel recuperado.....	34
Fig. 16 – Fluxograma de extracção de óleo em prensa munida de “nozzle” de 9mm de diâmetro.....	37
Fig. 17 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	42
Fig. 18 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	42
Fig. 19 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	43
Fig. 20 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	43
Fig. 21 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	44
Fig. 22 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	44
Fig. 23 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	45

Fig. 24 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	45
Fig. 25 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	46
Fig. 26 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	46
Fig. 27 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura.....	47
Fig. 28 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura.....	47
Fig. 29 – Produção de EMAG nas condições óptimas previstas pelo modelo ao longo de 60 minutos de reacção.....	49
Fig. 30 – Evolução da produção de ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) no reactor piloto ao longo de 90 minutos de reacção.....	50
Fig. 31 – Autocarro da feira de Santarém 2007.....	52

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre as emissões de escape de biodiesel puro (100%) e em mistura com gasóleo (20%) (Tyson, 2001).....	07
Quadro 2 – Matriz central compósita rotativa (“Central Composite Rotatable Design”) codificada para dois factores X_1 e X_2	25
Quadro 3 – Matriz Central Compósita Rotativa codificada.....	28
Quadro 4 – Matriz Central Compósita Rotativa decodificada.....	29
Quadro 5 – Quantidades de óleo, metanol e solução de metóxido a 30% (m/v) usados no reactor.....	32
Quadro 6 – Valores da humidade em base húmida (b.h.) e em base seca (b.s.), matéria seca e óleo em base húmida e em base seca das sementes de cardo.....	35
Quadro 7 – Valores da humidade em base húmida e base seca, matéria seca e óleo dos bagaços de sementes de cardo, obtidos com os diferentes “nozzles”.....	35
Quadro 8 - Valores do tempo dispendido na extracção mecânica do óleo das sementes de cardo em função do “nozzle” utilizado na prensa.....	36
Quadro 9 - Características do óleo de cardo extraído por prensa.....	37
Quadro 10 – Resultados dos ensaios realizados à escala laboratorial.....	39
Quadro 11 - Resultados dos efeitos lineares e quadráticos, e valores de p para os ésteres metílicos (EMAG), os triacilgliceróis (TAG) e os diacilgliceróis (DAG) aos 30 minutos de reacção (a: efeitos com $p \leq 0,05$; b: efeitos com $p > 0,05$; considerados no modelo).....	40
Quadro 12 - Resultados dos efeito lineares e quadráticos, e valores de p para os ésteres metílicos (EMAG), os triacilgliceróis (TAG) e os diacilgliceróis (DAG) aos 60 minutos de reacção (a: efeitos com $p \leq 0,05$; b: efeitos com $p > 0,05$; considerados no modelo).....	40
Quadro 13 - Equações do modelo ajustado aos valores experimentais de produção de EMAG e consumo de TAG e DAG.....	48
Quadro 14 - Valores óptimos de temperatura, razão molar e de concentração de catalisador encontrados, para a produção de EMAG.....	48
Quadro 15 - Principais resultados da análise ao biodiesel.....	51

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO DO TEMA

Actualmente a preocupação com o meu ambiente tem vindo a crescer significativamente e as pessoas ganharam consciência da importância de preservar os recursos naturais de forma a um equilíbrio saudável. Surge a necessidade de procurar energias alternativas que possam substituir as fontes de energia fóssil, não renovável e muito dispendiosa, que permita diminuir o impacto ambiental negativo que os combustíveis deste tipo apresentam.

O homem dispõe de vários tipos de energias renováveis, sem que para isso tenha de abdicar da qualidade energética, tecnológica e de desenvolvimento a que tanto se habituou. Existem alternativas nas energias renováveis, tais como: eólica, solar, geotérmica, mareomotriz (das marés), hidráulica, do hidrogénio, e da biomassa. A energia da biomassa é uma fonte de energia limpa que se obtém durante a transformação de produtos de origem animal e vegetal para a produção de energia calorífica e eléctrica. Na transformação de resíduos orgânicos é possível obter biocombustíveis (combustível de origem biológica, não fóssil) como o biogás, o bioálcool e o biodiesel.

O biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos) é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e pode facilmente substituir o gasóleo em motores diesel (Parmentier, 1996; Vieira, 1999).

Uns dos grandes factores de poluição ambiental são os transportes. A União Europeia reconheceu este perigo e em 2003 publicou uma directiva que obriga os seus estados membros, a uma quota mínima de biocombustível aplicada nos transportes, que deverá ser de 5,75% para 2010, fazendo em Janeiro de 2008 uma exigência adicional de 10% até 2020 (Nielsen *et al.*, 2008). Esta acção pode reduzir substancialmente a poluição ambiental, aumentando portanto, a qualidade do ar e, por consequência, a qualidade de vida num universo populacional de milhões de habitantes.

Existem muitos tipos de oleaginosas, a serem usadas para o fabrico de biocombustíveis, como o girassol, a colza, o sésamo, palma, etc. Outros óleos que também têm sido utilizados como matéria-prima para o fabrico de biodiesel, são os óleos provenientes das frituras. Até à data estes óleos têm sido tratados como resíduo, enviados para os esgotos, muitas vezes sem tratamento prévio e descartados, contribuindo também para o aumento da poluição ambiental. São hoje em dia mais um recurso que podemos reciclar e reutilizar.

A actual crise alimentar, associada à crise energética tem posto em causa a utilização de culturas alimentares para fins energéticos. Neste contexto, intensifica-se a procura de oleaginosas não alimentares que possam ser cultivadas em terrenos sem aptidão agrícola, para produção de biodiesel. É o caso da *Jatropha curcas* (purgueira) que está a ser explorada em larga escala na Índia (Dhanda, 2003), do rícino (*Ricinus communis*) produzido fundamentalmente no Brasil, e do cardo (*Cynara Cardunculus*, L.), objecto de estudo da presente tese.

1.2. OBJECTIVO DO TRABALHO

Com este trabalho, fizemos uma avaliação das potencialidades da utilização de óleo de sementes de cardo para a produção de biodiesel. O cardo, *Cynara Cardunculus*, L., é uma oleaginosa não comestível, que tem vindo a ser estudada como fonte de biomassa.

As sementes de cardo foram avaliadas segundo os seus teores de humidade/matéria seca e teor em óleo. O óleo de cardo, foi extraído por prensa mecânica e as suas características foram estudadas de acordo com os parâmetros que limitam os óleos brutos para a produção de biodiesel.

A produção de ésteres metílicos por transesterificação, com metanol (alcoólise) na presença de metóxido de sódio como catalisador, foi realizada de acordo com ensaios de delineamento experimental e optimizada com base no método das superfícies de resposta.

A partir dos resultados óptimos obtidos à escala laboratorial, realizou-se a produção de biodiesel à escala piloto. Foram avaliadas as potencialidades deste biodiesel como substituto do gasóleo.

2. O CARDO

O Cardo (*Cynara cardunculus* L.) pertence à família das Asteraceas e ao género *Cynara* que compreende duas culturas: a alcachofra (*C. Scolymus* L.) e o cardo (*C. Cardunculuos* L. var. *altilis* DC) e cinco ou seis outras espécies selvagens (Wiklund, 1992).



Fig. 1 – Planta de Cardo

Cardo deriva do latim *cardùus*, que significa “fazer sinal com a cabeça”, em alusão à flor de forma ovóide apoiada no caule oscilante. Trata-se de uma planta de grande porte (2-3 metros) com folhas recortadas, flores púrpuras, agrupadas num grande capítulo, rodeado por uma fila de grandes brácteas. (Fig. 1). Este capítulo pode atingir um diâmetro de 4-5 cm (Benjelloun-Mlayah *et al.*, 1996).

C. cardunculus é uma planta herbácea e espontânea em algumas regiões de Portugal, perene e de elevada capacidade regenerativa, adaptado a solos pobres e zonas secas.

O caule possui uma coloração esbranquiçada, as folhas são verdes acinzentadas na página superior e esbranquiçadas na inferior. A semente é espessa, oblonga, ligeiramente achatada e angulosa, cinzenta riscada ou matizada de castanho-escuro. Um grama de sementes corresponde a cerca de 25 sementes (Vilmorin-Andrieux, 1885), (Fig. 2).



Fig. 2 – Sementes de cardo inteiras e moídas

O cardo cresce em locais rochosos, sobretudo em terrenos barrentos, podendo ser encontrada na forma selvagem ou cultivada em Portugal, nas zonas meridionais e ocidentais do mar Mediterrâneo, no norte de África, nos arquipélagos da Madeira e das Canárias e na Argentina. (Wikipédia.org)

Os extractos das suas flores são utilizados, desde a era Romana, na coagulação do leite para a manufactura de queijos muito apreciados como os queijos da Serra, Serpa e Azeitão.

A vantagem do cardo como cultura para a produção de biodiesel a partir do óleo das suas sementes será no custo de produção desde óleo. A produção de cardo para uso do seu óleo será consideravelmente mais baixa do que a de oleaginosas como o girassol, porque além do óleo das suas sementes, a utilização da sua biomassa para queima com vista à produção de energia e como matéria-prima para o fabrico de pasta de papel, torna esta cultura muito mais rentável (Gominho *et al.*, 2001).

3. CULTURA DE OLEAGINOSAS COMO FONTES DE ENERGIA RENOVÁVEL

3.1. PROPOSTA DA U.E.

Na sequência da assinatura do Protocolo de Quioto, vários países acordaram em reduzir as emissões de gases de efeito de estufa, tendo a União Europeia passado a incentivar a produção de energia a partir de fontes renováveis.

O objectivo é favorecer a utilização de biocombustíveis para os transportes no interior da UE. A proposta estabelece e obriga os estados-membros a garantir que a partir de 2005, uma quota mínima de combustível de transporte, vendido nos respectivos territórios deve ser ocupada por biocombustíveis, deixando para os estados-membros a melhor forma de atingir este objectivo.

A quota mínima de 2% proposta para 2005, mas não cumprida, será aumentada de 0,75% por ano até aos 5,75% para 2010. De acordo com as expectativas comunitárias, no horizonte do ano 2010 as energias renováveis deverão contribuir para satisfazer 12% do consumo total previsto na União Europeia (Directiva 2003/30/CE).

A procura por biodiesel tem vindo a aumentar consideravelmente devido à recente subida dos preços dos produtos petrolíferos e consequente aumento do desenvolvimento de medidas governamentais para promover a utilização dos biocombustíveis nos transportes europeus.

Com a incidência de petróleo em poços cada vez mais profundos, os custos de prospecção são muito elevados, o que torna cada vez mais dispendiosa a exploração e refinação destas riquezas naturais do subsolo. Há então a necessidade de se explorarem os recursos da superfície, abrindo assim um novo nicho de mercado, e uma nova oportunidade de uma aposta estratégica no sector primário.

3.2. VANTAGENS E INCONVENIENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel constitui um combustível renovável que implica menor dependência das importações de petróleo bruto, é compatível com quase todos os motores comerciais a diesel e é derivado de óleos vegetais transesterificados ou de gordura animal. Tal, torna-o uma alternativa atraente ao convencional combustível para motores diesel.

O biodiesel é energia renovável. As terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas como fonte de matéria-prima para o biodiesel. Contribui para a geração de empregos no sector primário. Com isso, evita o êxodo do trabalhador rural, reduzindo a população das grandes cidades e favorecendo a economia auto-sustentável essencial para o país.

Uma vez que o combustível tem origem renovável ao invés de fóssil, a sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, mas contribuem para o balanço de massa entre a emissão de gases dos veículos e absorção dos mesmos pelas plantas. A contribuição para o efeito estufa é insignificante, pois o dióxido de carbono emitido durante a combustão é reciclado na fotossíntese que ocorre nas plantas utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel (Narayan, 1992).

Actualmente, os óleo vegetais de qualidade alimentar tornaram-se tão caros, assim como os alimentos em geral e, nos países pobres, ter acesso a alimentos, nomeadamente óleo alimentar, é considerado um privilégio. A utilização dos óleos vegetais alimentares para produzir biodiesel, faz com que a produção de oleaginosas, para uso como combustíveis, seja concorrencial com o uso de oleaginosas para a alimentação. Como alternativa, surgem os óleos não comestíveis, como os das sementes de purgueira (*Jatropha curcas*) e de cardo, como matéria-prima para o fabrico de biodiesel.

Os agricultores podem escolher, entre produzir culturas alimentares, ou culturas para produzir biocombustíveis, e assim ganhar mais dinheiro. Mas o problema não se resolve porque, segundo a lei da procura e da oferta, se as culturas alimentares continuarem a diminuir e a procura por alimentos a aumentar, os preços dos alimentos serão ainda mais elevados e os países pobres serão cada vez mais pobres.

Além disso, com o incremento da produção de biodiesel, aumentou também a ameaça ao meio ambiente: a procura por terra arável fez com que se recorresse à desflorestação, que provoca alterações climáticas graves, destruição de ecossistemas e perda de diversidade biológica e de habitats fundamentais à sobrevivência das espécies de plantas e animais. A não utilização de uma agricultura sustentável, as técnicas agrícolas desmedidas, a monocultura, a utilização de pesticidas que podem poluir o abastecimento de águas, são tudo factores que tornam as culturas de oleaginosas exclusivamente para uso como biocombustíveis um perigo que, se não for acautelado, pode ser irremediável.

3.3. CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL vs GASÓLEO

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel apresenta vantagens claras sobre os combustíveis convencionais, uma vez que é biodegradável, não tóxico e reduz consideravelmente a poluição.

Os relatórios sobre o uso do biodiesel para motores diesel (Murayama, 1994) indicam uma grande redução nos teores de enxofre, monóxido de carbono, poliaromáticos, hidrocarbonetos, fumo e ruído, comparativamente com os da utilização de gasóleo.

O biodiesel, além de ser proveniente de recursos renováveis, e de originar a redução da maior parte das emissões de gases de escape, apresenta melhor capacidade lubrificante, ponto de ignição mais elevado, melhor biodegradabilidade e toxicidade mais reduzida que o gasóleo (Quadro 1).

Quadro 1 – Comparação entre as emissões de escape de biodiesel puro (100%) e em mistura com gasóleo (20%) (Tyson, 2001)

Emissão	Biodiesel (100%)	Biodiesel em mistura (20%)
CO	- 43,2	- 12,6
Hidrocarbonetos	- 56,3	- 11
Partículas	- 55,4	- 18
NO	5,8	1,2
CO ₂	- 78,3	- 15,7
Gases tóxicos	- 60 a - 90	- 12 a - 20
Mutagenicidade	- 80 a - 90	- 20

Não são necessárias modificações nos actuais motores do tipo diesel para misturas de biodiesel com gasóleo de até 20%. Quantidades acima de 20% de biodiesel requerem avaliações mais elaboradas do desempenho dos motores.

Já em 1911, o Dr. Rudolph Christian Carl Diesel afirmou o seguinte: “O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso prever com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num tempo dado, adquirir uma grande importância”

Contudo, os motores diesel actuais não podem ser alimentados directamente com óleos vegetais, uma vez que estes apresentam elevada viscosidade e baixa capacidade de auto-ignição, o que provoca em motores de injeção directa, depósitos de carbono principalmente na câmara de combustão e na extremidade do injector e entupimento dos filtros devido às gomas, ceras e mucilagens (Vermeersch, 1996).

A viscosidade do gasóleo é de 2,5-5,5 mm/s (20°C), característica físico-química que permite a circulação do gasóleo pelas tubagens e injectores, permitindo também uma melhor aspersão do gasóleo para a câmara de combustão. O índice de cetano do gasóleo, que mede a capacidade de auto-ignição, é de 48-50, valor que permite uma ignição eficaz (Vermeersch, 1996).

O processo mais utilizado para produzir biocombustíveis a partir dos óleos vegetais é a transesterificação dos óleos, que permite obter produtos bem definidos e com propriedades física e quimicamente muito aproximadas às do gasóleo, ficando assim com uma menor viscosidade e adaptados a qualquer motor diesel (Johnson e Myers, 1995).

4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

4.1. ALCOÓLISE

Para produzir biodiesel, que são os ésteres metílicos de ácidos gordos, recorremos ao processo de transesterificação, descrito e patenteado por Bradshaw e Meuly em 1942, para produzir ésteres metílicos directamente das gorduras sem recorrer à hidrólise (Parmentier, 1996).

Na reacção de alcoólise, fazem-se reagir os triacilgliceróis com o metanol, em presença de um catalisador, de modo a obter glicerol e ésteres metílicos (Fig. 3) (Parmentier, 1996; Sonntag, 1982; Wood, 1993).

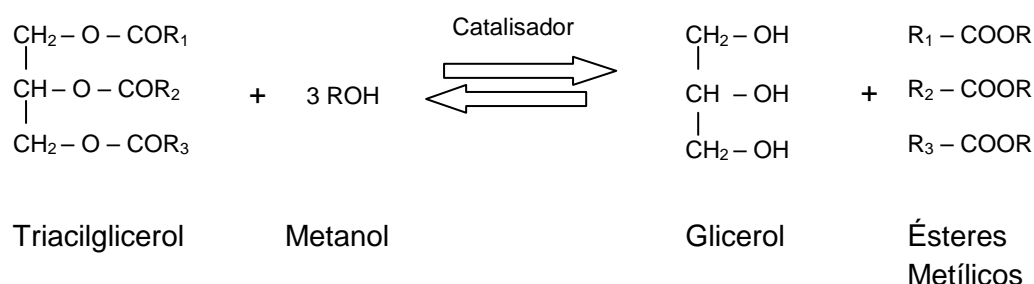


Fig. 3 – Esquema da Alcoólise

O glicerol é obtido como produto da reacção de transesterificação, e uma vez separado da mistura de reacção, pode ter uma série de aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética, indústrias alimentares e de plásticos. Contudo, actualmente estas indústrias não têm conseguido escoar o glicerol produzido nas fábricas de biodiesel. A procura de novas utilizações para o glicerol é uma aposta actual.

4.2. VARIÁVEIS QUE AFECTAM A REACÇÃO

4.2.1. Características do óleo

O teor de ácidos gordos livres e o teor de humidade do óleo são parâmetros que determinam a viabilidade de um óleo para o processo de transesterificação.

O óleo deve ter uma acidez baixa, ou seja, um teor de ácidos gordos livres inferior a 3% (Parmentier, 1996). Quanto mais alta é a acidez de um óleo mais baixa se torna a eficiência da reacção pois os ácidos gordos livres vão reagir com o catalisador básico formando sabão e como resultado, parte do catalisador é neutralizado ficando assim disponível em menor quantidade para a reacção de alcoólise. O teor em água dos óleos brutos também interfere negativamente com a reacção e com a actividade do catalisador básico inactivando-o. Quando se usam sódio ou metilato de sódio há o perigo de explosão em presença de água. (Erickson, 1995). A formação de sabão pode ocorrer devido ao excesso ou à escassez de catalisador (Dorado *et al.*, 2002).

Os óleos brutos com elevada acidez, para serem usados na produção de biodiesel, devem ser refinados, recorrendo à reacção de neutralização para remover os ácidos gordos livres. Este passo acrescenta custos adicionais ao processo, tornando-o mais moroso e dispendioso. Para alguns óleos brutos, é possível apenas, aplicando a filtração e ou desgomagem, atingir os requisitos satisfatórios para serem usados no processo (Freedman *et al.*, 1984).

4.2.2. Tipo de catalisador

Os catalisadores usados na reacção de transesterificação são classificados como: ácidos, básicos, enzimáticos ou mistos, de entre os quais os catalisadores básicos como o hidróxido de sódio, o metóxido de sódio e o hidróxido de potássio são os mais eficazes (Ma *et al.*, 1990). A alcoólise com catalisador alcalino é muito mais rápida, tem maior rendimento e ocorre à temperatura próxima da ambiente (Freedman *et al.*, 1984).

Para óleos com elevado teor em ácidos gordos livres e água, podemos usar catalisadores ácidos como, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido clorídrico (Wood, 1993).

Esta reacção é mais lenta e necessita de temperaturas superiores a 100°C (Freedman *et al.*, 1984).

Os catalisadores mais económicos são os catalisadores alcalinos, nomeadamente, hidróxido de sódio ou de potássio, mas contribuem para baixos rendimentos visto que formam elevadas quantidades de sabões e de mono e diacilgliceróis. Os catalisadores alcalinos mais aconselhados são o metilato ou metóxido de sódio, ou o etilato de sódio, por apresentarem elevada actividade, serem mais económicos e de fácil manuseamento (Erickson, 1995).

A transesterificação utilizando o processo de catálise alcalina, tem vários inconvenientes: (i) consome energia; (ii) o catalisador tem de ser removido do produto; (iii) a recuperação do glicerol formado é difícil; (iv) a fase aquosa alcalina resultante do processo requer tratamento como resíduo industrial; (v) os ácidos gordos livres e a água interferem na reacção negativamente. Os catalisadores enzimáticos, como as lipases, são capazes de catalisar a reacção de transesterificação de triacilgliceróis sem ocorrerem alguns dos problemas referidos. Contudo, as reacções são muito mais lentas, os custos associados à lipase são muito elevados e ocorre inactivação do biocatalisador por acção do metanol e dos produtos de oxidação presentes no óleo (Fuduka *et al.*, 2001).

4.2.3. Tipos de álcoois e razão molar álcool/óleo

Uma das variáveis mais importantes que afecta o rendimento em ésteres é a razão molar álcool/óleo. A relação estequiométrica para a reacção de alcoólise requer três moles de álcool para uma mole de óleo. É uma reacção de equilíbrio, que requer grande excesso de álcool para conduzir a reacção no sentido de formação de ésteres metílicos. Para obter um máximo de conversão em ésteres deve ser usada uma razão molar 6:1 (Freedman *et al.*, 1984).

A razão molar óptima varia conforme os estudos realizados (Freedman *et al.*, 1984; Fernandes e Ferreira-Dias, 2000; Borges S, 1999). No entanto, razões molares de 15:1, largamente em excesso, dificultam a posterior separação do glicerol e o rendimento em ésteres diminui, porque uma boa parte do glicerol permanece no biodiesel, ocorrendo um acréscimo de custos devido ao elevado consumo de álcool (Freedman *et al.*, 1984; Parmentier, 1996; Enciner *et al.*, 2002).

Os álcoois mais usados são o etanol e o metanol. A formação de ésteres etílicos é mais difícil e mais dispendiosa, comparada com a dos ésteres metílicos. Durante o processo recorrer-se à agitação que provoca a formação de emulsões, que ocorrem em parte pela formação intermédia de mono e diacilgliceróis, durante a reacção com o etanol. Estas emulsões não são estáveis, o que dificulta a posterior purificação dos ésteres (Zhou *et al.*, 2003). O metanol é o eleito por não formar emulsões instáveis, e por ser significativamente mais barato (Johnson e Myers, 1995). Contudo, enquanto o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis, o metanol é obtido de produtos petrolíferos.

4.2.4. Agitação

A agitação é fundamental para a reacção de alcoólise visto que o óleo (gordura) é imiscível em álcool. Uma vez misturadas as duas fases a reacção começa e, a partir daí, não é necessária grande intensidade na agitação.

4.2.5. Temperatura e tempo

O processo de alcoólise pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo e do tipo de catalisador, como referido anteriormente. Para a transesterificação de óleo refinado com metanol, razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1% de NaOH, a reacção foi estudada para três temperaturas diferentes. Após 5 minutos, os rendimentos em ésteres foram de 94%, 87% e 64% para 60°, 45° e 32°C, respectivamente. Após 1 h, a formação de ésteres era idêntica para 60° e 45°C, ocorrendo apenas um abaixamento para os 32°C. A temperatura claramente influencia a reacção (Freedman *et al.*, 1984).

A alcoólise é normalmente efectuada a temperaturas próximas do ponto de ebulição do álcool e as taxas de conversão variam consoante o tempo da reacção. Podem existir conversões completas em apenas 5 minutos ou serem necessários 30 minutos, mas o prolongamento do tempo não significa um aumento no rendimento. A reacção, passados os 5 minutos, pode ter rendimento de 80% e passada 1 hora ter apenas um aumento de rendimento para 93%, o que significa que não se justifica o tempo extra dispendido (Freedman *et al.*, 1984).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

5.1.1. Sementes e óleo

As sementes de cardo utilizadas neste trabalho são provenientes de cardo semeado no âmbito do projecto, "Energy Crops: Possibilities of Large Scale Implementation in the Atlantic Space", programa de iniciativa comunitária INTERREG III B "ESPAÇO ATLÂNTICO", Janeiro de 2004-Dezembro de 2007, da responsabilidade da Prof. Cat. Helena Pereira (ISA).

Para a produção dos ésteres metílicos, usámos óleo de cardo extraído por prensa mecânica, filtrado com um filtro de papel, para que nenhuma impureza pudesse interferir na reacção.

5.1.2. Reagentes

- Sulfato de sódio anidro, da Merck
- Areia do mar, da Riedel-deHaën
- Metanol, da J.T. Baker
- Metóxido de sódio, da Aldrich, com um grau de pureza de 25% e 30% (m/v metanol)
- *n*-hexano 95%, da J. T. Baker
- Ácido acético, da Panreac Química S.A.
- Éter etílico, da J. T. Baker
- Éter de petróleo 40-60°C, da Panreac Química S.A.

5.1.3. Equipamentos e utensílios

- Caixas de Petri;
- Estufa de secagem, WTB Binder 7200, T_{máx}=300°C;
- Exsicador;
- Balança de Precisão da Kern;
- Moinho de facas da marca Moulinex;
- Balões de vidro de 250ml de rolha esmerilada adaptáveis ao aparelho de Soxhlet;
- Aparelho de Soxhlet;
- Placas com mantas eléctricas com aquecimento regulável;
- Cartuchos de filtro de papel da Whatman;
- Esferas de vidro;
- Prensa mecânica “Täby Press type 20”, da Skeppsta Maskin AB, Suécia;
- Placas de agitação magnética, Variomag/Compact;
- Reactores de vidro de parede dupla com cerca de 25mL de capacidade;
- Centrifuga Sigma 3K30, com o rotor 12154 para tubos “Eppendorf”, da B. Braun Biotech Internacional;
- Placas de Sílica Gel 60 com 0,25mm espessura e de 20x20cm de área da marca Macherey-Nagel;
- Tina cromatográfica, de vidro 22x20x10cm;
- Seringa 100µL da Hamilton Bonaduz;
- Micropipeta de 1mL da Gilson;
- Aparelho para medição de áreas da Leica Microsystems.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Determinação do teor de humidade/matéria seca das sementes e do bagaço de sementes

Entende-se por humidade, a perda de massa sofrida pela amostra quando seca a 100°-105°C, até atingir massa constante. A determinação é feita recorrendo a uma estufa eléctrica, se possível com circulação forçada.

Em primeiro lugar, determinou-se a massa das caixas de Petri (previamente mantidas a 105°C durante 1,5 horas e arrefecidas no exsiccador). Fez-se a moenda da amostra no moinho de facas e introduziu-se a amostra na caixa de Petri (5 repetições). Pôs-se a secar a 103°C na estufa durante 24 horas. Depois do arrefecimento da caixa de Petri com a amostra no exsiccador, procedeu-se à pesagem rigorosa do conjunto.

A humidade calculou-se em base seca e base húmida recorrendo às seguintes equações:

$$H_{(b.h)} = M_2 / M_1 \times 100$$

$$H_{(b.s)} = M_2 / M_3 \times 100$$

m_1 = massa caixa

m_2 = massa (caixa + amostra)

m_3 = massa (caixa + amostra após secagem)

$M_1 = m_2 - m_1$ = massa da amostra

$M_2 = m_2 - m_3$ = perda de massa da amostra = H₂O evaporada

$M_3 = [(m_2 - m_1) - (m_2 - m_3)]$ = massa de matéria seca da amostra

5.2.2. Determinação do teor de gordura das sementes e do bagaço de sementes

Entende-se por gordura bruta, a fracção da amostra extraída por um solvente orgânico em aparelho de Soxhlet. De acordo com um trabalho anterior (Mazumbe, 1996), o óleo das sementes de cardo é extraído na totalidade por *n*-hexano, após 5 horas em aparelho de Soxhlet.

Secaram-se os balões de 250ml, em estufa a 105°C, de seguida arrefeceram-se no exsicador e procedeu-se a sua pesagem.

Pesaram-se rigorosamente 5 grama de amostra, à qual se juntou dentro de cartuchos de filtro de papel, 10 grama de sulfato de sódio anidro e 5 grama de areia fina, (5 repetições). Pesaram-se os 5 cartuchos. Introduziu-se cada cartucho cheio, dentro do tubo de vidro do aparelho de Soxhlet, previamente preparado com as esferas de vidro. Perfez-se os tubos e os balões com *n*-hexano suficiente para a extracção. Pôs-se os aparelhos de Soxhlet a trabalhar durante 5 horas (Fig. 4).



Fig. 4 – Aparelhos de Soxhlet em funcionamento

Por fim, procedeu-se à recuperação do *n*-hexano por evaporação a 40°C e condensação. Os balões após evaporação do solvente foram colocados em estufa a 105°C durante 3 horas e secos até massa constante. Procedeu-se à pesagem rigorosa dos balões com a gordura.

O teor de gordura foi calculado em base seca e base húmida da seguinte forma:

$$G_{(b.h)} = M_1 / m_3 \times 100$$

$$G_{(b.s)} = M_1 / M_2 \times 100$$

m_1 = massa do balão

m_2 = massa do (balão + óleo)

m_3 = massa das sementes

$M_1 = m_2 - m_1$ = massa de óleo

$M_2 = m_3 \times \text{teor médio de matéria seca das sementes (c.f. 5.2.1)}$

5.2.3. Extracção do óleo por prensa mecânica

O equipamento usado foi uma prensa de parafuso “Type 20” (Fig. 5). É uma máquina de extracção de oleaginosas, destinada a uso doméstico, ideal para extrair óleo para fins alimentares, como sejam os de sementes de linhaça, girassol, semente de mostarda, gergelim, etc. Pode ser usada com sementes com teores de humidade entre os 6,5% e os 9%.

Esta prensa é constituída por um corpo central, com comandos de accionamento externos numa caixa isolada. Tem um veio de 20 mm, necessita corrente de 220 volt e tem 0,4 a 0,6 kW de potência.

O parafuso sem-fim, acoplado ao corpo central, tem à sua volta um anel de aquecimento que pode chegar aos 100°C e que promove a extracção do óleo. Na ponta tem a possibilidade de aplicar vários bicos (“nozzles”) cujos calibres são de 4, 5, 6, 7, 8 ou 9mm. O “nozzle” escolhido vai determinar o tempo de residência da semente na prensa e, assim, o seu grau de moenda (Fig. 6 e 7).

A saída do óleo dá-se por gravidade através de orifícios a meio da estrutura. Na extremidade, depois do anel de aquecimento e do “nozzle”, ocorre a saída do bagaço. A entrada das sementes é feita por cima através de um funil (Fig. 5).

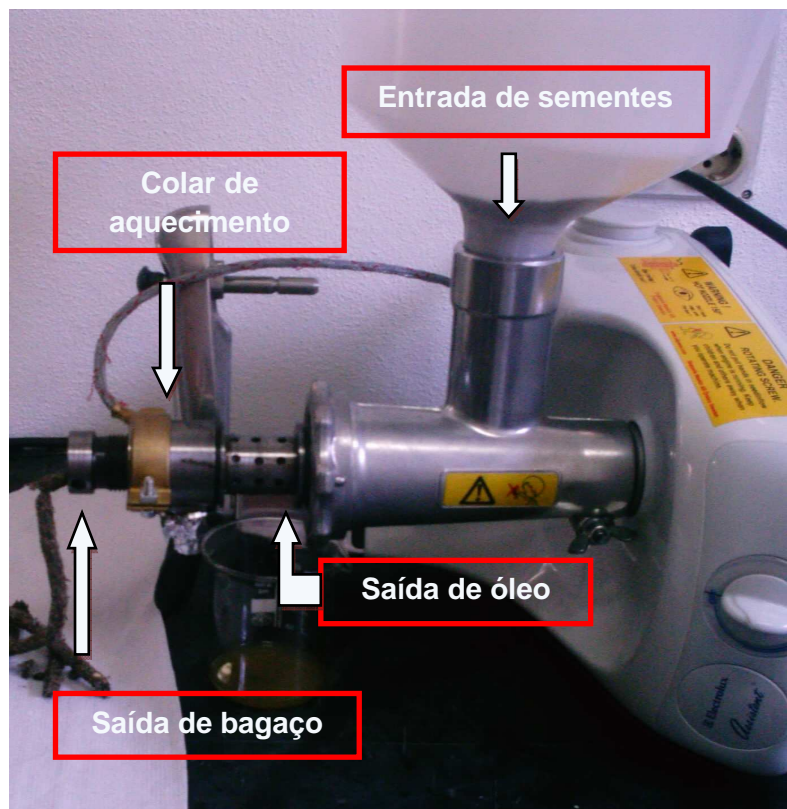


Fig. 5 – Foto geral prensa

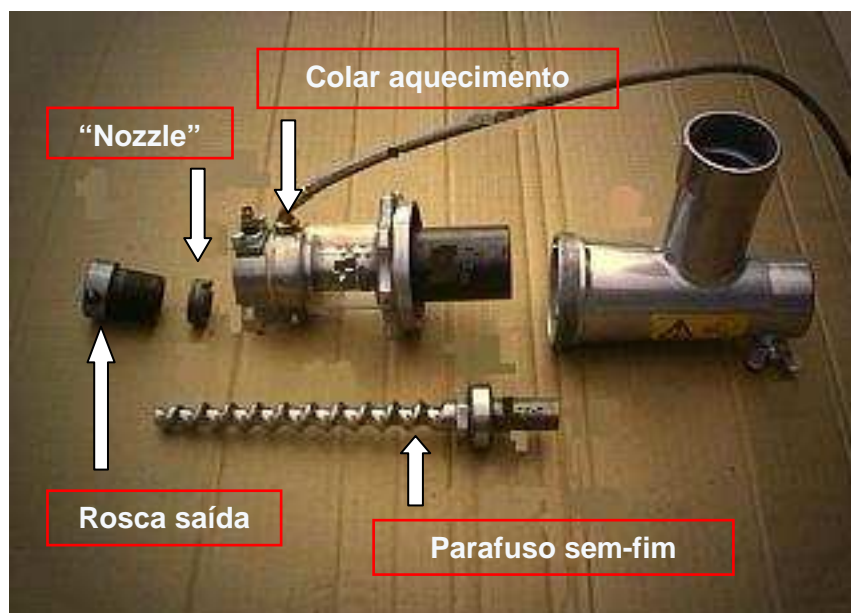


Fig. 6 – Peças constituintes da prensa

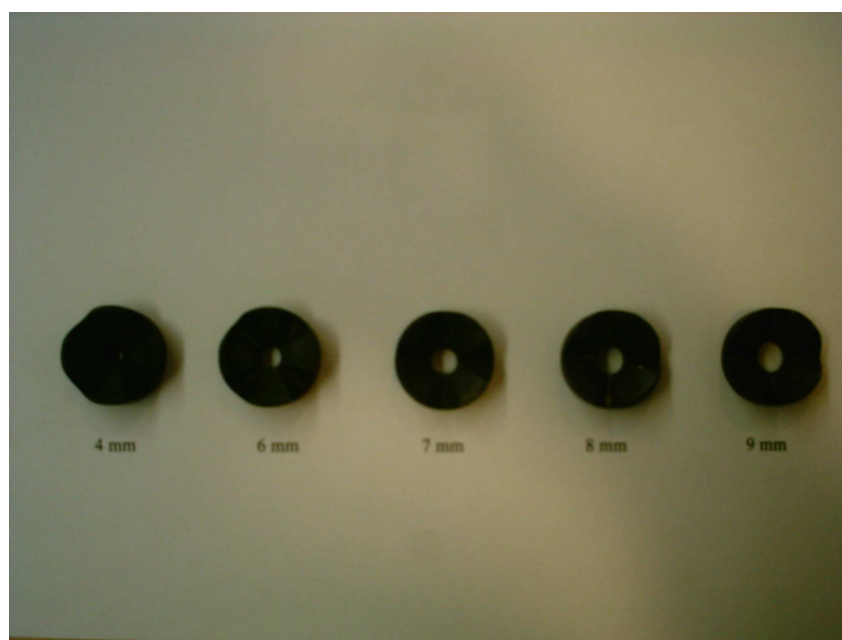


Fig. 7 – “Nozzles” de 4, 6, 7, 8 e 9 mm



Fig. 8 – Saída de óleo e bagaço

5.2.3.1. Modo de operação da prensa

Em primeiro lugar, tem que se escolher o tamanho de “nozzle” com que se quer trabalhar. Em seguida, tem que se desatarraxar a rosca de saída com a ferramenta adequada e colocar em posição o “nozzle” pretendido. Para o bom funcionamento da prensa e uma eficaz extracção de óleo, deve-se ligar o colar de aquecimento e esperar cerca de 5 a 10 minutos para este aquecer, antes de se iniciar a operação de extracção.

Em seguida, colocam-se as sementes, (cerca 100 a 200 grama de sementes) no funil de admissão. É aconselhado não sobrecarregar muito o funil, para que o mecanismo não entupa. As sementes vão sendo sugadas para o parafuso sem-fim, e dentro de cerca de 30 segundos cairão as primeiras gotas de óleo e começará a sair o bagaço em forma de cilindro compacto (Fig. 8).

Quando se acaba de moer todas as sementes, desliga-se o colar de aquecimento, espera-se até este arrefecer, desatarraxa-se a rosca de saída e, para conseguir retirar o “nozzle”, liga-se a máquina por breves momentos até o próprio mecanismo expelir o “nozzle” em conjunto com o restante bagaço.

Para limpar o equipamento, deve-se usar água morna e secar muito bem. Para retirar incrustações, aconselha-se a utilização de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% (m/v).

A prensa “Type 20” foi usada pela primeira vez, com o presente trabalho, para extrair óleo de sementes de cardo. Por conseguinte, teve que se proceder ao estudo para a selecção do “nozzle” mais adequado à extracção em causa.

Foram utilizados 300 grama de sementes para cada ensaio com os diferentes “nozzles”. Foi contabilizado o tempo de moagem e a quantidade de óleo extraído por cada “nozzle”.

Com estes ensaios, pretendeu-se avaliar a capacidade de extracção da prensa, ou seja, a quantidade de óleo extraída das sementes, sabendo o seu teor de óleo inicial. O teor de óleo inicial foi previamente determinado por extracção por *n*-hexano em aparelho de Soxhlet. O rendimento da extracção mecânica será a razão (em percentagem) entre a quantidade de óleo extraído por prensagem e a quantidade de óleo extraído por solvente.

5.2.4. Caracterização do óleo de cardo

Para avaliar as potencialidades do óleo de cardo para a produção de biodiesel, determinaram-se os seguintes parâmetros: acidez, índice de iodo e índice de saponificação.

Na determinação da acidez foi usada a norma Portuguesa NP-903 (1972) que consiste em neutralizar os ácidos gordos livres, por intermédio duma solução alcalina titulada de NaOH a 0,1N.

Para determinar o índice de iodo (I.I.), recorreu-se à norma Portuguesa NP-941 (1972), que relaciona directamente o I.I. com o grau de insaturação do óleo, aumentando com ele. O índice de saponificação (I.S.) foi determinado segundo a norma Portuguesa NP-940 (1972). O I.S. está relacionado com o tamanho das cadeias de ácidos gordos (Krisnangkura, 1986).

Estes índices foram utilizados para estimar o índice de cetano, através da seguinte expressão (Nag *at al.*, 1995):

$$\text{I.C.} = 46.3 + 548 / \text{I.S.} - 0,225 \text{ I.I.}$$

O índice de cetano torna-se um parâmetro muito importante de se conhecer, pois mede a capacidade de auto-ignição do combustível.

5.2.5. Produção de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos) à escala laboratorial

Os ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel) foram obtidos por reacção de alcoólise do óleo de cardo com metanol, na presença do catalisador metóxido de sódio.

5.2.5.1. Modo de operação

A reacção efectuou-se à pressão atmosférica, em reactores de vidro de parede dupla (25mL), sob agitação magnética (Fig. 9). A manutenção da temperatura da reacção é promovida através de um circuito fechado de circulação constante de água pela parede interna do reactor. A água é proveniente de um banho, que é mantido à temperatura pretendida para a reacção. A temperatura da reacção variou entre os 26°C e os 94°C.



Fig. 9 – Reactor de vidro de parede dupla (25mL)

Em cada reacção foram usados 11mL de óleo de cardo. A quantidade de metanol, de catalisador, e a temperatura da reacção, variaram conforme os ensaios realizados. Os ensaios obedecem a uma matriz de delineamento experimental (matriz central compósita rotativa), baseada na metodologia das superfícies de resposta.

A reacção decorreu durante 120 minutos e foram retiradas amostras de 0,5mL aos zero minutos (sem catalisador), aos 30min, 60min, e 120min. As amostras recolhidas foram colocadas em tubos “Eppendorf” a que se adicionou de imediato 0,5mL de água destilada para inactivar o catalisador e parar a reacção.

As amostras foram então centrifugadas a 12000 rpm, durante 10min, processo durante o qual a amostra é arrefecida até 4°C.

Por centrifugação, consegue-se a separação de duas fases: o sobrenadante, onde se encontram os monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, os ácidos gordos, e os ésteres metílicos; a fase inferior, onde estão os componentes hidrossolúveis da reacção (o glicerol, o metanol residual e o catalisador).

5.2.5.2. Análise dos produtos da reacção de alcoólise

Para se poder analisar a produção dos ésteres metílicos, retirou-se uma amostra do sobrenadante que é diluída de 1:10 com *n*-hexano. Esta solução é analisada por cromatografia em camada fina.

Utilizaram-se placas de sílica gel em que se individualizaram 4 colunas, a fim de não haver mistura entre as diferentes amostras recolhidas nos diferentes tempos. Tem-se então uma coluna para o tempo zero, outra para o tempo 30min, outra para o tempo 60min, e uma última para o tempo 120min.

Em cada coluna fez-se a deposição em banda contínua de 50µl de amostra diluída 1:10 em *n*-hexano.

De seguida, preparou-se a fase móvel, o banho da cromatografia em camada fina, que permite uma melhor separação das bandas representativas dos componentes presentes na amostra.

Usou-se a composição, éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, numa proporção de 85:15:1 (v/v/v), respectivamente (Costa, 1994). Após eluição das placas, procedeu-se à sua revelação, borrifando-as com uma solução alcoólica de diclorofluoresceína (2% 2':7' – diclorofluoresceína em 95% de etanol). Para a distinção e marcação das diferentes bandas formadas, as placas foram observadas à luz ultravioleta a 366nm. Marcou-se a lápis as áreas dos diferentes constituintes da amostra. Os monoacilgliceróis (MAG) aparecem na zona mais abaixo, junto à zona de deposição da amostra, de seguida os diacilgliceróis (DAG) apresentando-se em dupla banda, de seguida os ácidos gordos livres (quando presentes), depois os triacilgliceróis (TAG), e finalmente no topo os ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) (Fig. 10). Conforme os diferentes ensaios, às diferentes temperaturas, tempos, quantidade de catalisador e metanol, as placas vão apresentando diferenças nas diversas bandas de constituintes.

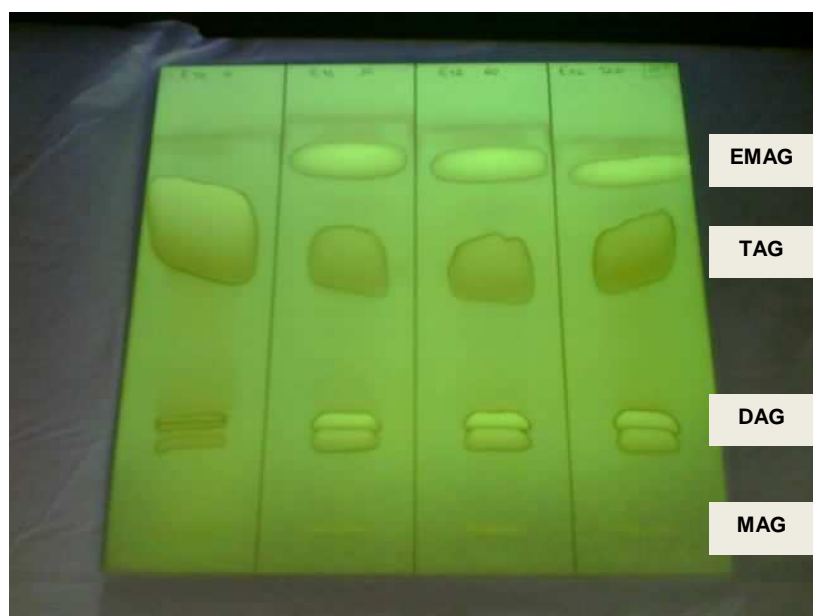


Fig. 10 – Exemplo de uma placa de cromatografia com as diferentes bandas dos constituintes da amostra: monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG), triacilgliceróis (TAG) e ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG)

Após a revelação e delimitação das bandas à luz U.V de todas as placas, cada uma correspondente ao seu ensaio (18 ensaios), fotocopiaram-se as placas e com a ajuda do programa para medição de áreas da Leica Microsystems do Departamento de Engenharia Florestal, mediram-se as áreas das diferentes bandas dos constituintes da amostra e determinaram-se as suas percentagens relativamente uns aos outros.

5.2.5.3. Metodologia de Superfície de Resposta e Delineamento Experimental

Os ensaios de modelação da alcoólise e optimização das condições operatórias foram conduzidos de acordo com o método das Superfícies de Resposta (“Response Surface Methodology” – RSM). Este método permite testar mais do que uma variável em simultâneo, num determinado processo que queremos estudar. Consiste num conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas, utilizadas na modelação e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por vários factores em simultâneo (Montgomery, 1991).

Este procedimento determina as condições operatórias óptimas para o sistema, sem respostas ambíguas, com redução do número de experiências necessárias, responde a questões específicas e evita repetir ensaios, o que se traduz em economia de tempo e dinheiro. Através da metodologia das superfícies de resposta, obtêm-se equações polinomiais, em função das variáveis definidas como significativas na resposta, que correspondem graficamente a superfícies, denominadas por Superfícies de Resposta.

No RSM podemos usar quatro tipos de matrizes de delineamento experimental: Factorial completa, Factorial fraccionada, Matriz central compósita (“Central Composite Design”, CCD) e Matriz central compósita rotativa (“Central Composite Rotatable Design”, CCRD). Esta última foi a usada para este trabalho (Quadro 2).

Quadro 2 – Matriz central compósita rotativa (“Central Composite Rotatable Design”) codificada para dois factores X_1 e X_2

Ensaio	X_1	X_2	
1	-1	-1	Matriz Factorial 2^k
2	1	-1	
3	-1	1	
4	1	1	
5	$-\alpha$	0	Pontos Estrela $\alpha = \sqrt{2}$
6	α	0	
7	0	$-\alpha$	
8	0	α	
9	0	0	Repetições do Ponto Central
10	0	0	
11	0	0	
12	0	0	

A matriz CCR é constituída por uma matriz factorial, por um conjunto de pontos estrela e um conjunto de repetições do ponto central. A matriz factorial 2^k (k é o número de variáveis) corresponde aos pontos extremos que são os pontos que vão definir a zona de interesse. São os vértices de um cubo cujo centro é a origem $(0, 0)$, e os extremos inferior e superior são $(-1, 1)$ (Montgomery, 1991) (Fig. 11).

Os pontos exteriores à matriz factorial, mas dentro do domínio experimental, representados por $(-\alpha, \alpha)$, são os pontos estrela. São dois para cada variável e estão situados nos eixos de referência a uma distância de $2^{k/4}$ e permitem testar a aplicabilidade do modelo (Montgomery, 1991). No caso de duas variáveis, $\alpha = \sqrt{2}$.

Os pontos estrela vão diminuir a influência dos pontos centrais no resultado final e baixar o ruído que a região de interesse possa trazer, caso esta tenha sido mal definida. Se a região de interesse não for a mais apropriada, o erro vai ser elevado.

O ponto central $(0, 0)$, situado na origem dos eixos, permite estimar a variância do erro experimental, que se considera constante ao longo de todo o domínio experimental. Deverão existir várias repetições deste ponto central (Montgomery, 1991).

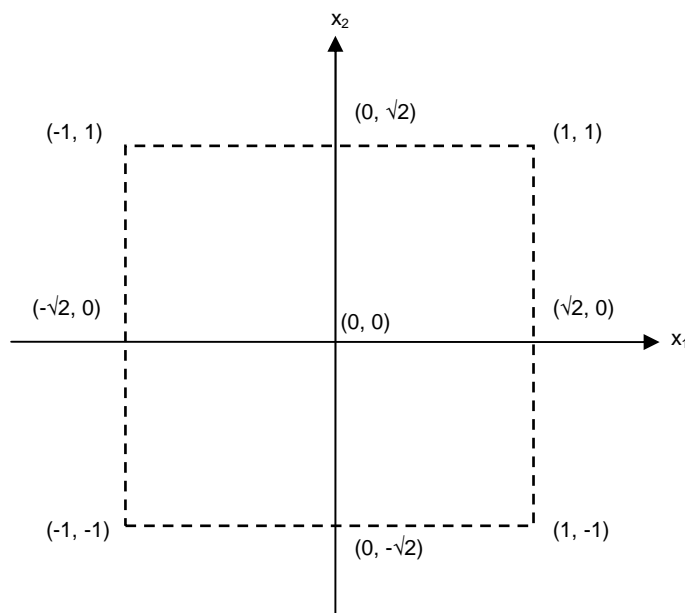


Fig. 11 – “Central Composite Rotatable Design” para dois factores X_1 e X_2

Para a elaboração de um delineamento experimental eficaz, temos de fazer estudos preliminares, que nos permitam: (i) identificar as variáveis que actuam no processo: (ii) identificar correctamente a região de interesse no espaço em que o processo actua: (iii) determinar o ponto central: (iv) definir os níveis em que os factores que influenciam o processo irão variar.

As equações polinomiais que se obtêm através deste método, traduzem a resposta, Y , em função das variáveis de decisão, x_i , dando origem a uma Superfície de Resposta com $(k+1)$ dimensão, sendo k o número de variáveis x_i .

O estimador de Superfície de Resposta para duas variáveis é:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

Y – Variável dependente

x_1x_2 – Variáveis independentes

b_1, b_2 – Coeficientes lineares

b_{11}, b_{22} – Coeficientes quadráticos

b_{12} – Coeficiente linear da interacção x_1x_2

O ponto óptimo da resposta equivale ao cálculo dos extremos da função polinomial, (máximo ou mínimo). Para calcular os valores máximos ou mínimos das variáveis x_1 e x_2 , calculamos as suas respectivas derivadas parciais.

O ajuste do modelo aos resultados experimentais é traduzido pelo coeficiente de determinação R^2 , sendo R o coeficiente de correlação entre as variáveis independentes. R^2 varia entre 0 e 1, e quanto mais próximo estiver de 1, mais o modelo se ajusta aos dados experimentais.

A partir de R^2 pode-se calcular o coeficiente de determinação ajustado, R^2_{ajustado} , a partir da seguinte equação (Wiesberg, 1985):

$$R^2_{\text{ajust}} = 1 - [(n-1)/(n-k)] \times (1-R^2)$$

n = número de observações

k = número de coeficientes da equação de regressão

O $R^2_{\text{ajust.}}$ deve ser sempre apresentado em conjunto com o R^2 quando se estuda a aplicabilidade do modelo. O $R^2_{\text{ajust.}}$ também varia entre 0 e 1 e é sempre inferior a R^2 , mas quanto mais próximo estiver da unidade, mais o modelo se ajusta à realidade.

Os valores preditos pelo modelo devem ser confrontados com os valores observados experimentalmente. Estes últimos devem ser expressos graficamente e a sua informação deve ser complementada com os valores de R^2 e $R^2_{\text{ajust.}}$

5.2.5.3.1. Ensaios realizados

Os ensaios de delineamento experimental foram realizados de acordo com a matriz central compósita rotativa, para compreender as interações e efeitos na reacção, da temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo (Quadro 3).

Quadro 3 – Matriz Central Compósita Rotativa codificada

	Ensaios	Catalisador	Temperatura	Razão Molar
Matriz Factorial	1	-1	-1	-1
	2	-1	-1	1
	3	-1	1	-1
	4	-1	1	1
	5	1	-1	-1
	6	1	-1	1
	7	1	1	-1
	8	1	1	1
Pontos Estrela	9	-1,68	0	0
	10	1,68	0	0
	11	0	-1,68	0
	12	0	1,68	0
	13	0	0	-1,68
	14	0	0	1,68
Pontos Centrais	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0
	18	0	0	0

A Temperatura da reacção variou entre 26°C e 94°C, a quantidade de catalisador (metóxido de sódio) utilizado foi entre 0,12% e 2,5%, a razão molar metanol/óleo aplicada foi desde 0,95:1 até 11:1. Os ensaios decorreram durante 120 minutos e foram retiradas amostras nos tempos, 0min, 30min, 60min e 120min. Realizaram-se 18 ensaios, nas condições apresentadas no quadro 4.

Quadro 4 – Matriz Central Compósita Rotativa decodificada

E	Temperatura (°C)	Razão Molar MeOH/Óleo	Catalisador (% m/m)
1	40	3	0,60
2	40	9	0,60
3	80	3	0,60
4	80	9	0,60
5	40	3	2,00
6	40	9	2,00
7	80	3	2,00
8	80	9	2,00
9	60	6	0,12
10	60	6	2,48
11	26,4	6	1,30
12	93,6	6	1,30
13	60	0,95	1,30
14	60	11,05	1,30
15	60	6	1,30
16	60	6	1,30
17	60	6	1,30
18	60	6	1,30

5.2.6. Produção de biodiesel à escala piloto

Após o estudo, à escala laboratorial, de produção de ésteres metílicos a partir do óleo de sementes de cardo, procedeu-se à validação do modelo à escala piloto.

Com os valores de temperatura, concentração de catalisador e razão molar metanol/óleo das condições óptimas previstas pelo modelo, realizaram-se dois ensaios à escala piloto.

5.2.6.1. Modo de operação do equipamento

Para a realização dos ensaios à escala piloto, foi utilizado um reactor de fabrico caseiro, cedido pela Fundação Maria Manuel e Vasco de Albuquerque d'Orey (Fig. 12).

O reactor é constituído por três depósitos independentes de aço inox, com uma capacidade de 15L cada, dois deles têm agitação e cinta de aquecimento funcionando como reactores para fabrico do biodiesel e um outro depósito onde se processa a lavagem. Tem um painel de comandos para a cinta de aquecimento e para a agitação. A cinta de aquecimento fornece o calor necessário para o processo através do aquecimento das paredes do reactor. A agitação é conseguida pela recirculação externa do meio reaccional com auxílio de bomba através de tubo de pvc. O controlo da temperatura é realizado através de um termómetro localizado junto à base do reactor.

A alimentação, quer de óleo, quer de metanol e metóxido, é feita através de funil directamente no topo do reactor. A recolha do produto final, biodiesel e fase aquosa, é realizada com a abertura da válvula de saída localizada abaixo do reactor.

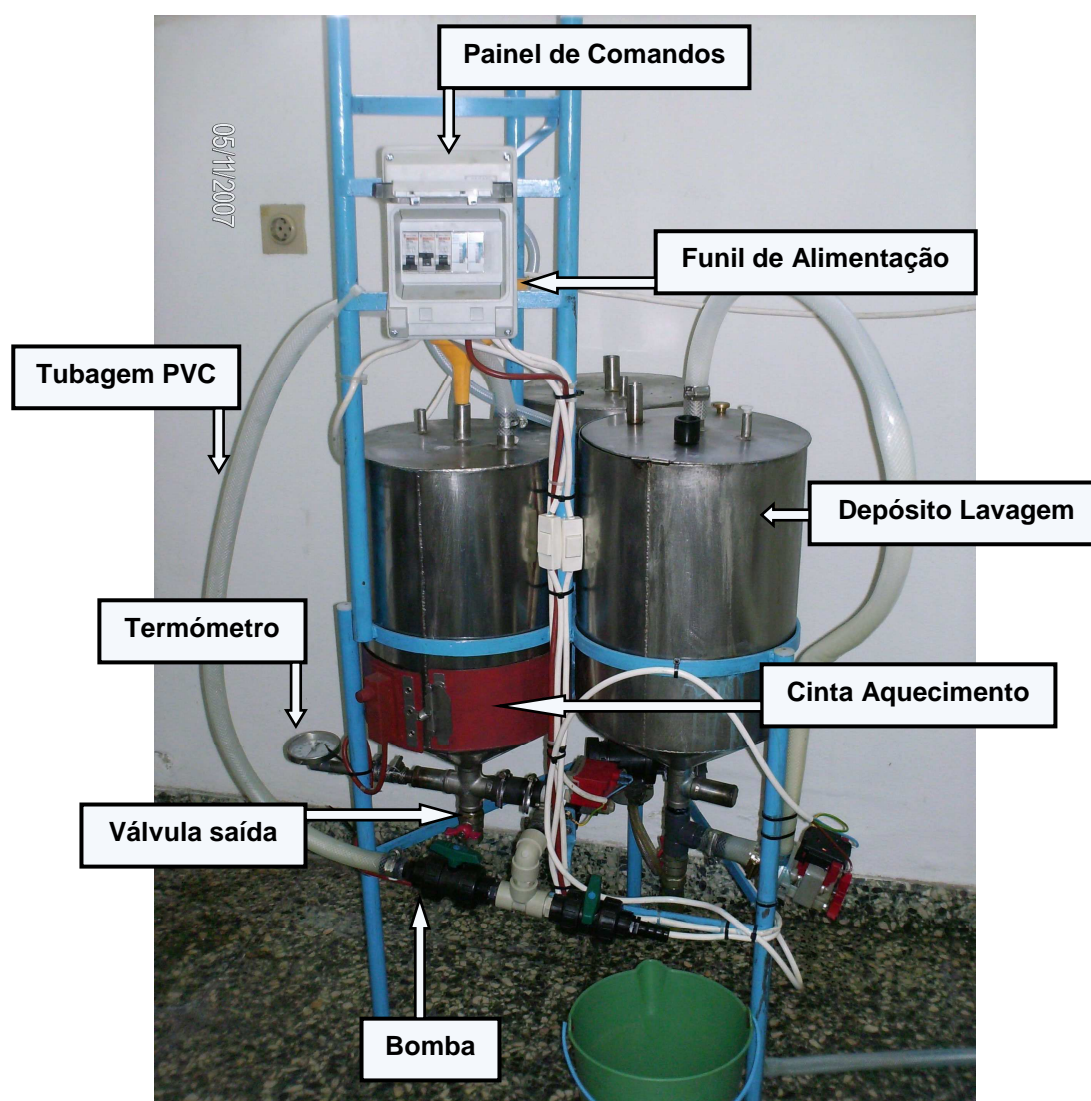


Fig. 12 – Reactor cedido pela Fundação Maria Manuel e Vasco de Albuquerque d'Orey

5.2.6.2. Ensaios realizados

Sabendo que os valores óptimos de temperatura, razão molar e concentração de catalisador, para a produção de EMAG, são $T=52^{\circ}\text{C}$, $\text{RM}=6,5$ e $[\text{C}]=1,4\%$ como comprovado no quadro Y (c.f. 6.4.1.), realizaram-se dois ensaios à escala piloto, nestas condições.

Os cálculos realizados para saber as quantidades de metanol e de metóxido necessárias para a realização dos ensaios encontram-se no quadro 5.

Quadro 5 – Quantidades de óleo, metanol e solução de metóxido a 30% (m/v) usados no reaktor

Ensaio	Óleo (mL)	Metanol (mL)	Metóxido (mL)
1	5000	1181	257,6
2	5000	838 + 343	257,6

Ensaio 1

O primeiro ensaio realizou-se seguindo o procedimento do ensaio à escala laboratorial (c.f. 5.2.5.1.). Foram utilizados 5 litros de óleo de sementes de cardo, pré-aquecido, até aos 55°C para acelerar o processo. A cinta de aquecimento foi ligada com antecedência para aquecer as paredes do reaktor até à temperatura pretendida (52°C). Introduziu-se o óleo no reaktor pelo funil de alimentação. Ligou-se a agitação e deixou-se que a temperatura estabilizasse nos 52°C.

De seguida, adicionou-se 1181mL de metanol, esperou-se até a temperatura estabilizar a 52°C, e adicionou-se 257,6mL de solução de metóxido a 30% (m/v). Deixou-se a reacção decorrer durante 90 minutos.

Quando terminado o processo, desligou-se o equipamento e deixou-se repousar; retirou-se, em recipientes separados, o glicerol e o biodiesel passadas 24h (Fig. 13).

**Fig. 13** – Recolha do biodiesel

Ensaio 2

Para esclarecer se haveria alguma alteração nos resultados com a modificação dos procedimentos seguidos em 1, realizou-se um ensaio nas mesmas condições óptimas, mas com adição faseada de metanol, e modificação na maneira como se recolheu o glicerol.

Procedeu-se exactamente do mesmo modo no início do processo, mas aquando da introdução do metanol, este foi dividido em duas partes: 838 mL ($\frac{3}{4}$) do metanol foi adicionado no início da reacção juntamente com o metóxido e os restantes 343 mL ($\frac{1}{4}$) do metanol foram adicionados passados 30 minutos.

O glicerol foi retirado por fases: aos 30 minutos de reacção, antes da introdução da segunda quantidade de metanol, foi aberta a válvula de saída e retirado o glicerol formado até então. Aos 60 minutos, voltou-se a retirar o glicerol formado (Fig. 14). O restante glicerol foi retirado juntamente com o biodiesel depois de decorridas as 24h de repouso.



Fig. 14 – Glicerol recolhido aos 30 e 60 minutos

De ambos os ensaios, retiraram-se amostras aos 30, 60 e 90 minutos, para se proceder à realização da cromatografia em camada fina, a fim de se comprovar os resultados obtidos.

O biodiesel resultante foi recuperado e purificado, através de lavagens sucessivas com água, sedimentação em ampolas de decantação e centrifugação, até à obtenção de um produto límpido (Fig. 15).



Fig. 15 – Biodiesel recuperado

5.2.6.3. Caracterização do biodiesel de óleo de cardo

A fim de comprovar se este biodiesel tem as características necessárias para ser usado como combustível, realizaram-se todas as análises requeridas e reconhecidas pelas normas europeias que regem o sector. A análise completa foi realizada no laboratório ASG Analytik – Service Gesellschaft mbH / Germany pelo Dr. Th. Wilharm.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. TEOR DE HUMIDADE/MATÉRIA SECA E ÓLEO DAS SEMENTES E DO BAGAÇO DE SEMENTES

Os teores de humidade, matéria seca e óleo nas sementes de cardo e nos bagaços após extracção em prensa munida com diferentes “nozzles” encontram-se nos quadros 6 e 7.

Quadro 6 – Valores da humidade em base húmida (b.h.) e em base seca (b.s.), matéria seca e óleo em base húmida e em base seca das sementes de cardo

Amostra	H (% b.h.)	H (% b.s.)	Mat. Seca (%)	Óleo (% b.h.)	Óleo (% b.s.)
1	7,82	8,48	92,18	18,09	19,49
2	7,36	7,95	92,63	15,88	17,11
3	7,25	7,81	92,75	22,48	24,22
4	6,99	7,52	93,01	22,77	24,54
5	7,21	7,76	92,79	22,07	23,78
MÉDIA	7,33	7,76	92,80	22,44	24,18
DESV. PAD.	0,28	0,18	0,16	0,35	0,38

Fazendo a análise aos resultados, temos uma média de humidade das sementes em base húmida de 7,33%, e de 7,76% em base seca, um teor médio de matéria seca de 92,8%. O teor de óleo é de 22,44% e 24,18%, em base humidade e em base seca, respectivamente.

Quadro 7 – Valores da humidade em base húmida e base seca, matéria seca e óleo dos bagaços de sementes de cardo, obtidos com os diferentes “nozzles”

“Nozzles”	H (% b.h.)	H (% b.s.)	Mat. Seca (%)	Óleo (% b.h.)
9mm	7,48	8,09	92,52	7,17
8mm	7,29	7,87	92,71	7,01
7mm	7,03	7,56	92,97	5,34
6mm	7,09	7,63	92,91	5,30
5mm	7,16	7,71	92,84	5,29
4mm	7,15	7,70	92,85	5,17
MÉDIA	7,20	7,76	92,8	5,28
DESV. PAD.	0,16	0,19	0,16	0,07

As sementes moídas por moinho de facas têm humidade (7,3% b.h.) semelhante à dos bagaços resultantes da prensa mecânica (7,2% b.h.), uma vez que não há arrastamento da água pelo óleo durante a extracção mecânica.

A humidade dos bagaços obtidos foi também independente do diâmetro de abertura do “nozzle” utilizado. Relativamente, aos teores de óleo residual nos bagaços, verificou-se que estes aumentavam para os “nozzles” de maior diâmetro, que correspondem a menores tempos de extracção (Quadro 8). Contudo, a utilização de “nozzles” mais apertados levou a problemas frequentes de funcionamento da prensa. Assim, optou-se por utilizar o “nozzle” de 9mm nas extracções de óleo subsequentes, apesar de perda de rendimento na extracção.

Quadro 8 – Valores do tempo dispendido na extracção mecânica do óleo das sementes de cardo em função do “nozzle” utilizado na prensa

“Nozzle”	Sementes moídas (g)	Duração (min)
9mm	258	6,47
8mm	254	7,05
7mm	256	7,43
6mm	254	7,57
5mm	257	8,14
4mm	252	8,28

Podemos ainda observar, que das 300g de sementes inicialmente introduzidas no funil, apenas foram moídas em média 255g; as restantes ficaram por moer dentro da prensa, junto ao parafuso sem-fim.

6.2. RENDIMENTO DA EXTRACÇÃO MECÂNICA

O rendimento da extracção realizada com a prensa munida do “nozzle” de 9 mm de diâmetro foi calculado por balanço de massa, de acordo com o fluxograma apresentado na figura 16. Os teores de óleo, água e matéria seca das sementes e do bagaço são os apresentados nos quadros 6 e 7.

Por balanço de massa global, e balanços parciais à matéria seca e óleo, calcularam-se para uma base de cálculo de 100Kg de sementes, as massas de bagaço (82,3Kg) e de óleo extraído (16,6Kg). Uma vez que se a extracção de óleo fosse completa, obter-se-ia 22,4Kg de óleo por 100Kg de semente, o rendimento de extracção mecânica com a prensa “Type 20” com o “nozzle” de 9mm de abertura foi de 73,9%.

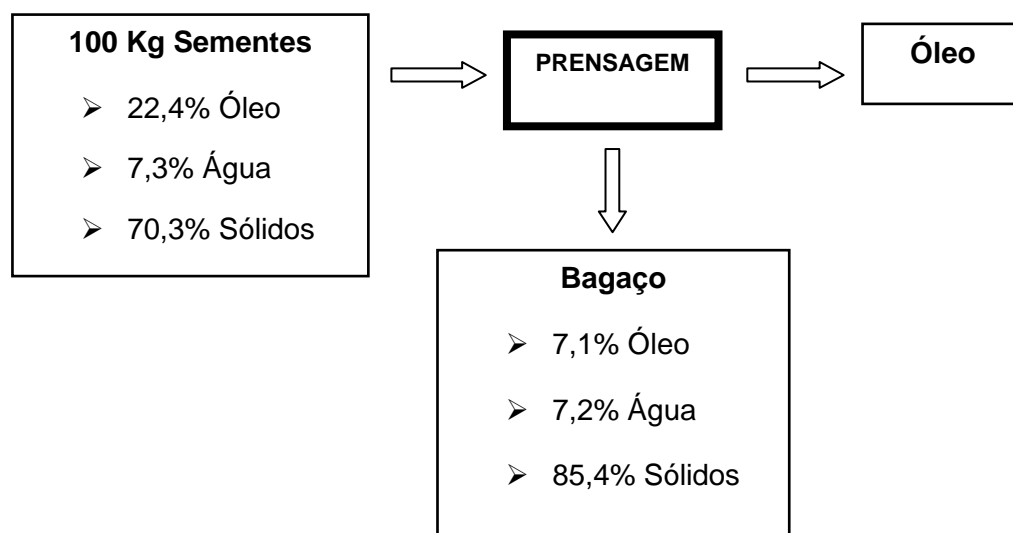


Fig. 16 – Fluxograma de extracção de óleo em prensa munida de “nozzle” de 9mm de diâmetro

6.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CARDO

As potencialidades de um óleo para a produção de biodiesel dependem das suas características de acidez, índice de iodo e índice de saponificação, enquanto óleo bruto (Quadro 9).

Quadro 9 – Características do óleo de cardo extraído por prensa

I. Iodo	122
I. Saponificação	200
I. Cetano (estimado)	46,14
Acidez (%)	0,6

Os valores do óleo de cardo apresentados no quadro I mostram, um grau de acidez baixo (0,6%) sendo inferior a 2% (Parmentier, 1996), o que permite a utilização do óleo de cardo em bruto sem necessitar de uma neutralização prévia. A refinação do óleo acrescentaria custos ao processo de produção de biodiesel.

O valor do índice de iodo apresentado é de 122, valor não muito superior a 120, valor limite estabelecido na norma europeia (EN 14214) que regulamenta os óleos brutos para a produção de biodiesel.

O índice de cetano, calculado a partir do índice de saponificação e do índice de iodo, é de 46,14. Este valor, que mede a capacidade de auto-ignição, é inferior ao do gasóleo, que apresenta geralmente um valor de aproximadamente 50 (Vermeersch, 1996).

6.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL À ESCALA LABORATORIAL – MODELAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACCIONAIS

6.4.1. Resultados do RSM

Os resultados obtidos nos ensaios, realizados à escala laboratorial segundo uma matriz central compósita rotativa (c.f. 5.2.5.3.1.), (Quadro 10), foram analisados através do programa StatisticaTM, da Stasoft, versão 5, USA.

Os resultados relativos ao tempo de 120 minutos não foram apresentados no trabalho, por se ter verificado que a reacção atingia o equilíbrio antes desse tempo.

Pretendeu-se perceber quais são as variáveis com efeitos significativos na alcoólise do óleo de cardo, com metanol na presença de metóxido de sódio. Nos quadros 11 e 12 apresentam-se os valores dos efeitos lineares e quadráticos, das variáveis testadas, depois de 30 e 60 minutos, respectivamente. A partir deles, foram seleccionados os efeitos significativos para a produção de ésteres metílicos, e consumo de triacilgliceróis e diacilgliceróis.

Quadro 10 – Resultados dos ensaios realizados à escala laboratorial

Ensaio	Temp. (°C)	% Catal.	Raz. M/O	% EMAG 0 min	% EMAG 30 min	% EMAG 60 min	% TAG 0 min	% TAG 30 min	% TAG 60 min	% DAG 0 min	% DAG 30 min	% DAG 60 min	% MAG 0 min	% MAG 30 min	% MAG 60 min	Ensaio
1	40	0,6	3	0	37,00	36,00	89,84	51,56	50,34	8,08	8,15	9,16	2,09	3,27	4,93	1
2	40	0,6	9	0	40,00	39,00	89,00	49,00	52,00	9,00	7,00	8,00	3,00	2,00	4,00	2
3	80	0,6	3	0	21,46	21,06	83,55	52,37	50,49	13,31	21,06	21,96	3,14	5,11	6,49	3
4	80	0,6	9	0	27,95	27,26	75,45	48,94	54,21	19,24	16,81	15,04	5,30	6,30	3,49	4
5	40	2	3	0	50,10	60,38	88,52	35,83	32,20	11,48	14,07	7,42	0,00	0,00	0,00	5
6	40	2	9	0	67,55	54,67	88,56	25,70	38,80	11,44	6,74	6,52	0,00	0,00	0,00	6
7	80	2	3	0	33,20	34,66	86,45	43,04	39,57	13,55	17,20	20,06	0,00	6,56	5,71	7
8	80	2	9	0	34,55	33,20	83,16	46,06	45,21	14,59	14,39	16,35	2,26	5,00	5,24	8
9	60	0,12	6	0	44,38	43,21	83,34	38,44	44,28	16,66	13,79	12,51	0,00	3,40	0,00	9
10	60	2,48	6	0	49,57	48,46	87,86	44,89	44,02	12,14	5,54	7,52	0,00	0,00	0,00	10
11	26,36	1,3	6	0	87,01	83,99	89,77	0,00	0,00	8,51	8,81	8,17	1,72	4,18	7,83	11
12	93,64	1,3	6	0	42,28	37,73	87,35	40,63	44,60	6,97	17,09	17,67	5,68	0,00	0,00	12
13	60	1,3	0,95	0	31,09	33,30	80,13	40,69	37,31	14,26	19,75	19,14	5,61	8,47	10,26	13
14	60	1,3	11,05	0	52,48	89,23	86,71	41,85	10,77	13,29	5,67	0,00	0,00	0,00	0,00	14
15	60	1,3	6	0	93,41	92,45	85,51	0,00	0,00	14,49	0,00	0,00	0,00	6,59	7,55	15
16	60	1,3	6	0	91,68	92,41	91,90	0,00	0,00	8,10	0,00	0,00	0,00	8,32	7,59	16
17	60	1,3	6	0	93,72	93,47	92,64	0,00	0,00	7,36	0,00	0,00	0,00	6,28	6,53	17
18	60	1,3	6	0	92,54	93,11	92,48	0,00	0,00	7,52	0,00	0,00	0,00	7,46	6,89	18

Quadro 11 – Resultados dos efeitos lineares e quadráticos, e valores de p para os ésteres metílicos (EMAG), os triacilgliceróis (TAG) e os diacilgliceróis (DAG) aos 30 minutos de reacção (a: efeitos com $p \leq 0,05$; b: efeitos com $p > 0,05$; considerados no modelo)

Factor	EMAG 30 min		TAG 30 min		DAG 30 min	
	Efeito	Valor de p	Efeito	Valor de p	Efeito	Valor de p
TEMP (L)	-22,36	0,0010 (a)	14,15	0,0231 (a)	6,94	0,0011 (a)
TEMP (Q)	-24,14	0,0008 (a)	17,67	0,0098 (a)	9,46	0,0002 (a)
CAT (L)	9,90	0,0557 (b)	-5,90	0,2759	-2,12	0,1692 (b)
CAT (Q)	-36,45	0,0000 (a)	32,61	0,0002 (a)	7,11	0,0012 (a)
R (L)	9,40	0,0665 (b)	-1,63	0,7548	-5,74	0,0035 (a)
R (Q)	-40,23	0,0000 (a)	32,43	0,0003 (a)	9,28	0,0002 (a)
T x C	-5,57	0,3638	6,71	0,3393	-2,99	0,1428 (b)
T x R	-3,15	0,6007	3,07	0,6543	0,36	0,8508
C x R	2,33	0,6979	-0,27	0,9679	-1,19	0,5359

Quadro 12 – Resultados dos efeitos lineares e quadráticos, e valores de p para os ésteres metílicos (EMAG), os triacilgliceróis (TAG) e os diacilgliceróis (DAG) aos 60 minutos de reacção (a: efeitos com $p \leq 0,05$; b: efeitos com $p > 0,05$; considerados no modelo)

Factor	EMAG 60 min		TAG 60 min		DAG 60 min	
	Efeito	Valor de p	Efeito	Valor de p	Efeito	Valor de p
TEMP (L)	-22,21	0,0270 (a)	13,35	0,1063 (b)	8,53	0,0015 (a)
TEMP (Q)	-29,36	0,0089 (a)	21,59	0,0221 (a)	9,82	0,0008 (a)
CAT (L)	10,00	0,2581 (b)	-7,56	0,3326	-1,79	0,3492 (b)
CAT (Q)	-39,78	0,0016 (a)	36,85	0,0013 (a)	7,73	0,0032 (a)
R (L)	14,08	0,1252 (b)	-3,96	0,6040	-6,57	0,0064 (a)
R (Q)	-29,02	0,0094 (a)	22,77	0,0173 (a)	7,44	0,0040 (a)
T x C	-5,13	0,6459	2,85	0,7735	0,66	0,7874
T x R	1,86	0,8666	0,27	0,9779	-2,14	0,3883
C x R	-4,09	0,7131	1,72	0,8621	0,87	0,7209

Podemos verificar, pelos quadros 11 e 12 que, para a produção de ésteres metílicos aos 30 e 60 minutos, consideraram-se como efeitos significativos, a temperatura linear e quadrática, a concentração de catalisador linear e quadrática e a razão molar linear e quadrática, apesar de nem todos os valores apresentarem $p \leq 0,05$. Tiveram-se em atenção os efeitos mais significativos $p \leq 0,05$ (apresentados com a), mas também os que apresentaram $p \leq 0,3$ (apresentados com b). As interacções lineares TxC, TxR, e CxR, não apresentaram efeitos significativos na produção de ésteres metílicos.

Para o consumo de triacilgliceróis, tanto aos 30 minutos como aos 60 minutos, os efeitos significativos foram a temperatura (L) e (Q), a concentração de catalisador e a razão molar quadráticas, apresentando efeitos de $p \leq 0,05$ (apresentados com a). A concentração de catalisador, a razão molar e as interacções lineares, não apresentaram efeitos significativos para a produção de triacilgliceróis (Quadros 11 e 12).

No consumo de diacilgliceróis aos 30 minutos, as interacções lineares TxC, TxR, e CxR, não apresentaram efeitos significativos, mas as restantes interacções, a temperatura, o teor de catalisador e a razão molar, tanto a nível linear como quadrático, apresentaram efeitos significativos para a reacção (Quadros 11 e 12). Aos 60 minutos os efeitos significativos foram idênticos, excepto o efeito linear TxC que aos 30 minutos era significativo, mas aos 60 minutos passou a não ser (Quadro 12).

A produção de ésteres metílicos, e consumo de triacilgliceróis e diacilgliceróis aos 30 minutos, pode ser descrita por superfícies de resposta a 4 dimensões. Nas figuras 17 e 18, encontram-se as superfícies de resposta, correspondentes à produção de ésteres metílicos aos 30 minutos de reacção, onde podemos observar que o rendimento em ésteres metílicos é superior a 87%. O mesmo acontece aos 60 minutos (Fig. 19 e 20) onde o rendimento em ésteres metílicos é igualmente superior a 87%.

A produção de ésteres metílicos de ácidos gordos, pode ser descrita por superfícies convexas com um máximo dentro do domínio experimental (Fig. 17,18,19 e 20). Os valores mais elevados de produção de ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) correspondem aos valores mais baixos de triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG) (Fig. 21 até 28). De facto, os ésteres metílicos são produzidos a partir da transesterificação dos triacilgliceróis e diacilgliceróis com metanol.

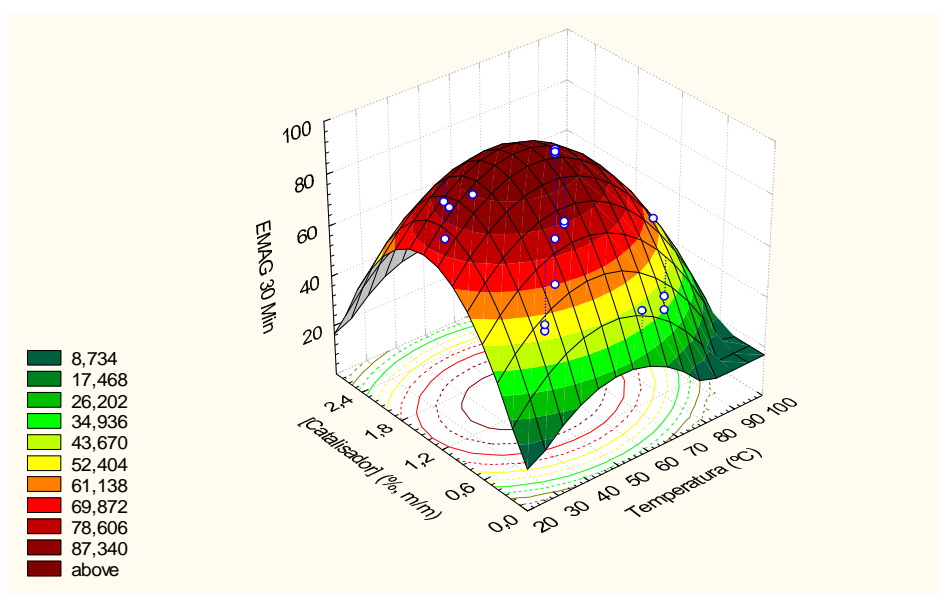


Fig. 17 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

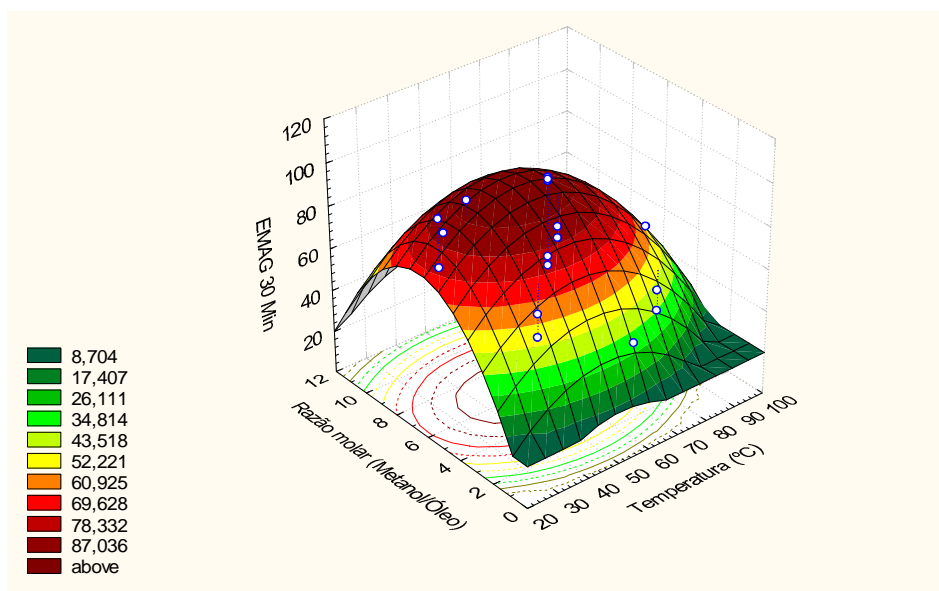


Fig. 18 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

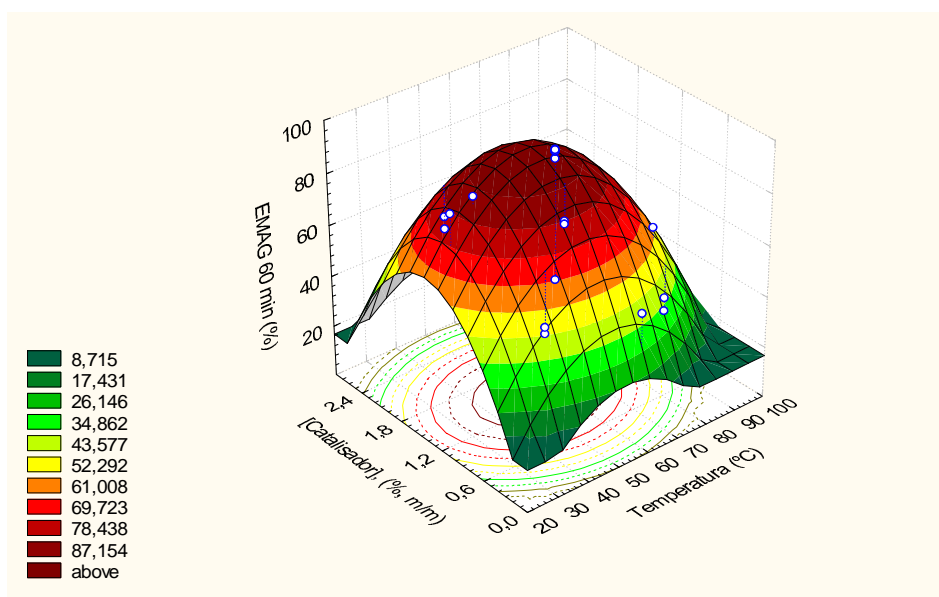


Fig. 19 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

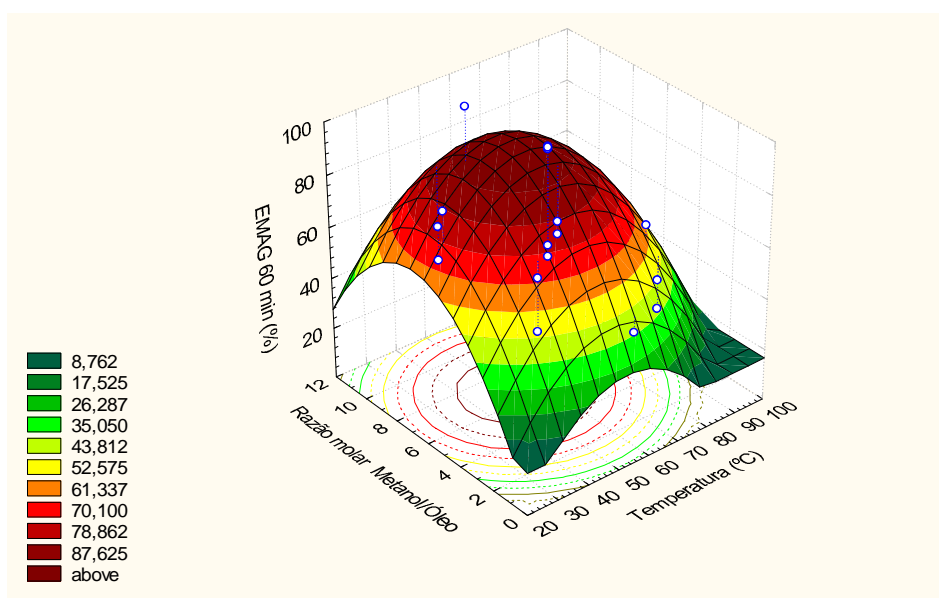


Fig. 20 – Superfície de resposta para a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

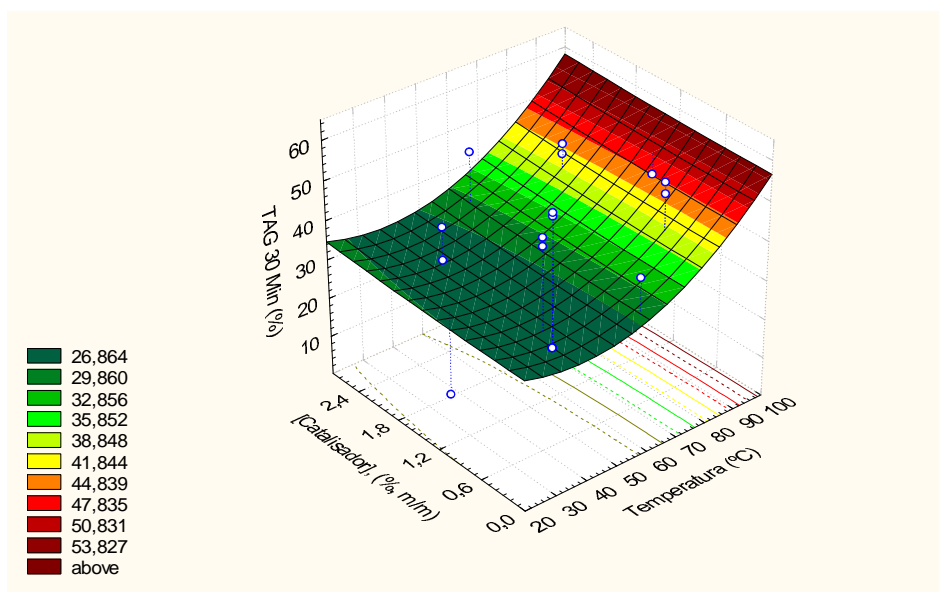


Fig. 21 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

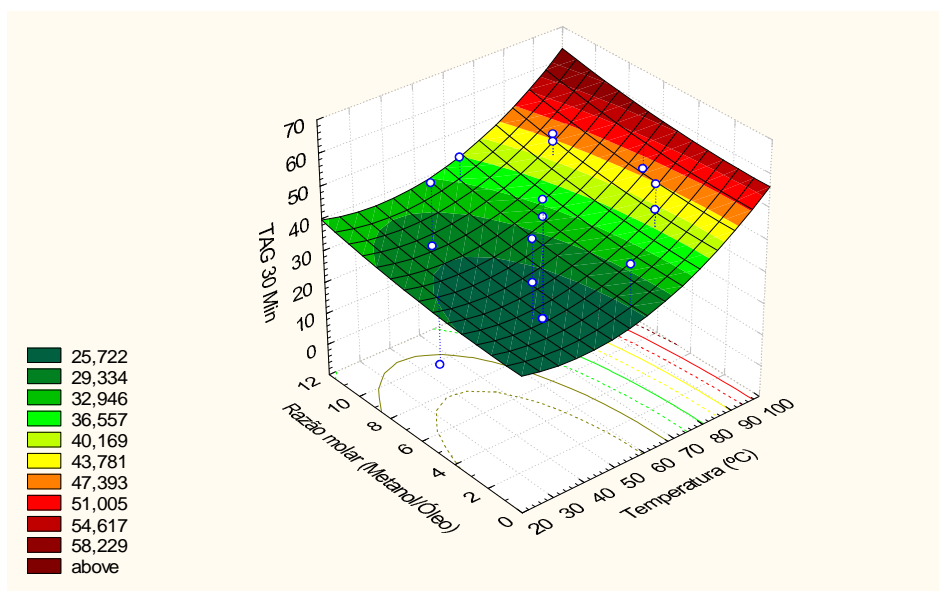


Fig. 22 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

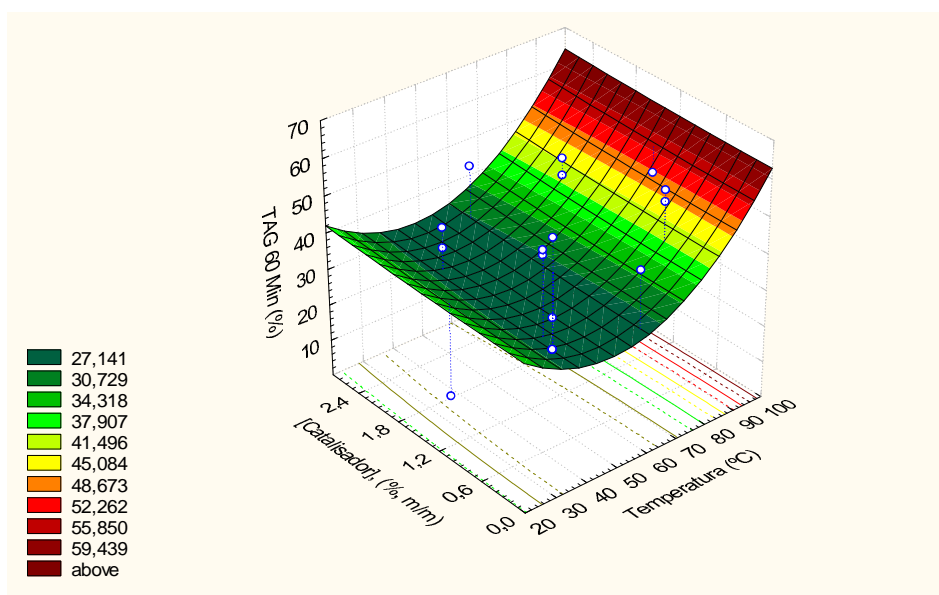


Fig. 23 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

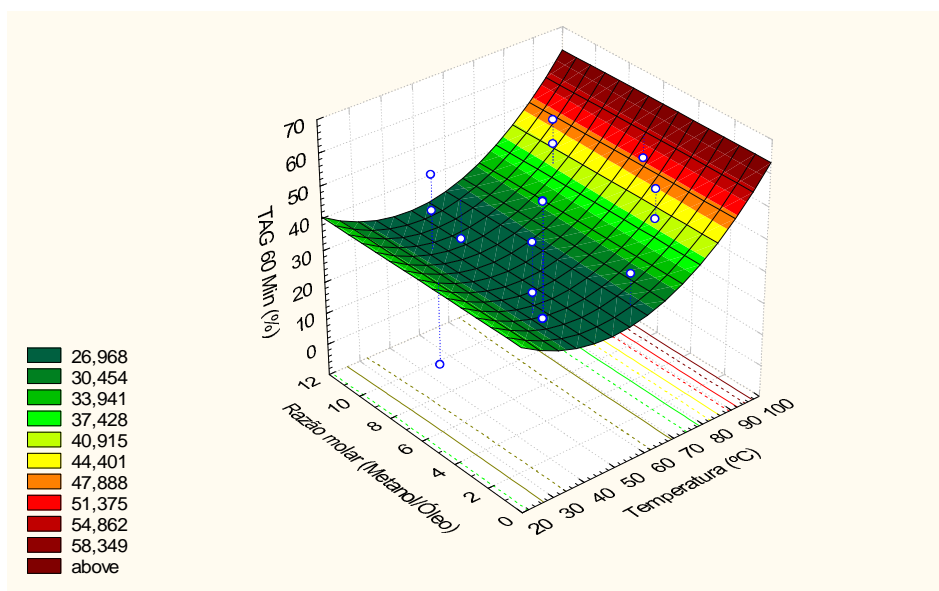


Fig. 24 – Superfície de resposta para a produção de triacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

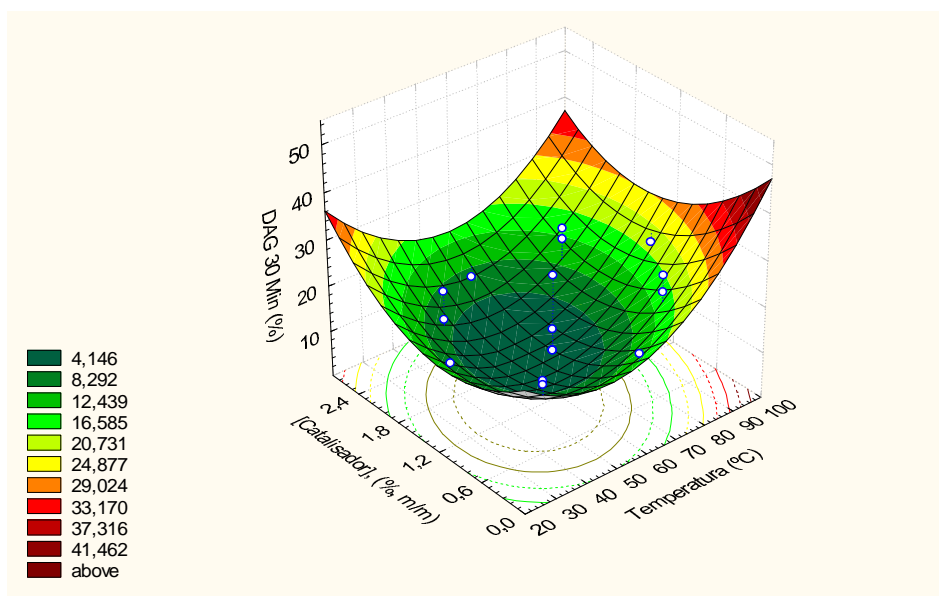


Fig. 25 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

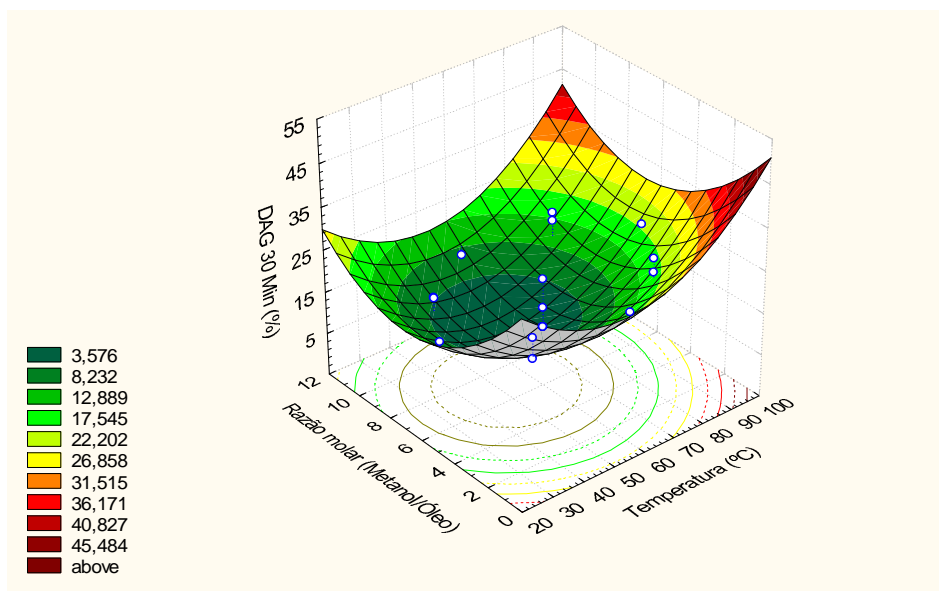


Fig. 26 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 30 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

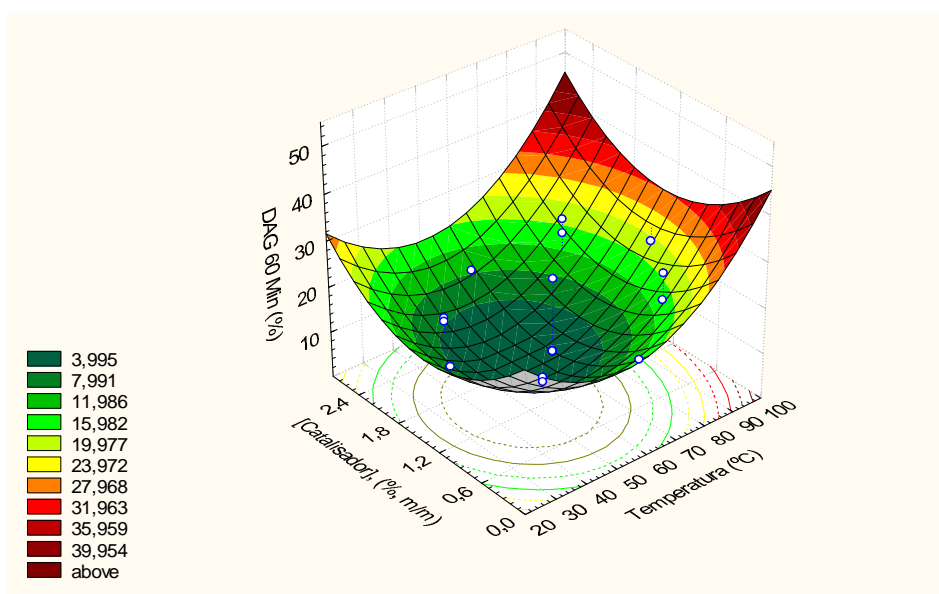


Fig. 27 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

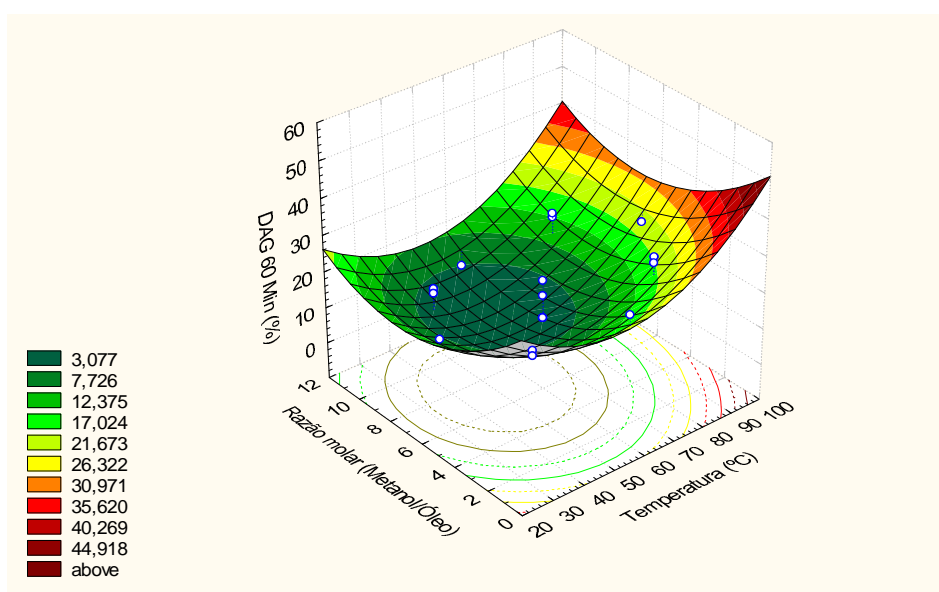


Fig. 28 – Superfície de resposta para a produção de diacilgliceróis ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (Metanol/Óleo) e da temperatura

As equações polinomiais dos modelos ajustados aos pontos experimentais em função apenas dos factores com efeitos significativos nas respostas e os respectivos coeficientes R^2 e R^2_{ajustado} , estão apresentados no quadro 13. Elevados valores de R^2 e R^2_{ajustado} revelam que o modelo está bem ajustado aos dados experimentais.

Quadro 13 – Equações dos modelos ajustados aos valores experimentais de produção de EMAG e consumo de TAG e DAG

	EQUAÇÃO POLINOMIAL DO MODELO	R^2	R^2_{ajustado}
EMAG 30 min	$-143,76+3,063T-0,03T^2+103,803C-37,203C^2+28,39R-2,235R^2$	0,943	0,912
TAG 30 min	$33,85-0,632T+0,0082T^2+0,237C^2+0,059R^2$	0,872	0,833
DAG 30 min	$62,35-1,108T+0,012T^2-13,97C+7,25C^2-7,144R+0,516R^2-0,1066T^*C$	0,935	0,889
EMAG 60 min	$-155,22+3,849T-0,037T^2+112,686C-40,593C^2+21,692R-1,612R^2$	0,839	0,753
TAG 60 min	$56,15-1,359T+0,014T^2+0,217C^2-0,0041R^2$	0,778	0,710
DAG 60 min	$67,79-1,26T+0,012T^2-21,796C+7,892C^2-6,057R+0,413R^2$	0,898	0,843

Faz-se a diferenciação das equações ajustadas a cada superfície de resposta relativamente a cada variável independente. Em seguida, as derivadas parciais são igualadas a zero e o sistema de n equações a n incógnitas é resolvido de modo a encontrar os extremos da função polinomial (máximo e mínimo). Substituindo, na função polinomial as variáveis pelos valores correspondentes aos extremos, obtém-se o valor da resposta máxima ou mínima predita pelo modelo (Quadro 14).

Quadro 14 – Valores óptimos de temperatura, razão molar e de concentração de catalisador encontrados, para a produção de EMAG

	Temperatura	RM (Metanol/Óleo)	[CAT]	MÁX. ESTIMADO
EMAG 30 min	51°C	6,4	1,4%	97%
EMAG 60 min	52°C	6,7	1,4%	96%

6.5. VALIDAÇÃO DOS VALORES ÓPTIMOS

Para validação dos valores óptimos encontrados, realizaram-se quatro ensaios laboratoriais (c.f. 5.2.5.1.) nas condições ótimas para a produção de EMAG, previstas pelos modelos (Quadro 14). Recolheram-se amostras aos tempos 0, 15, 30 e 60 minutos e procedeu-se à análise dos produtos da reacção (c.f. 5.2.5.2.).

O rendimento em ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) foi de 92,8%, 94% e 94,5% aos 15, 30 e 60 minutos respectivamente (Fig. 29). Estes resultados comprovam que aos 15 minutos a reacção se encontra em situação de *quasi*-equilíbrio. Estes valores estão apenas ligeiramente abaixo dos valores preditos pelo modelo (Quadro 14), o que comprova a validade do mesmo.

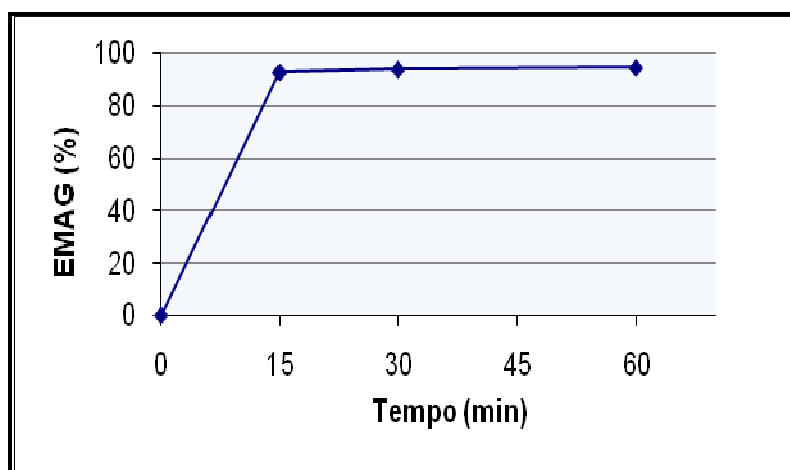


Fig. 29 – Produção de EMAG nas condições ótimas previstas pelo modelo ao longo de 60 minutos de reacção

6.6. PRODUÇÃO DE BIODIESEL À ESCALA PILOTO

Os dois ensaios à escala piloto foram realizados nas condições de temperatura, razão molar metanol/óleo e catalisador correspondentes às condições que maximizam a produção de EMAG previstas pelo modelo polinomial de 2ª ordem, ajustado aos EMAG produzidos ao fim de 30 minutos de reacção (Quadro 14).

No primeiro ensaio, todo o metanol foi adicionado no início da reacção, enquanto no ensaio 2 se procedeu à adição do álcool em duas fases do processo (c.f. 5.2.6.2.).

As amostras recolhidas aos 30, 60 e 90 minutos foram analisadas por cromatografia em camada fina para avaliação do rendimento em biodiesel.

Pela comparação dos resultados obtidos através dos dois ensaios realizados, podemos dizer que existem alterações no rendimento em biodiesel, consoante o método usado. Podemos verificar que no ensaio 1, obteve-se de início resultados melhores do que o ensaio 2, mas no final dos 90 minutos, conseguiram-se com o ensaio 2 rendimentos superiores (Fig. 30).

No primeiro ensaio, nas condições óptimas, obteve-se um rendimento máximo de produção de biodiesel de 80%, aos 90 minutos. No ensaio modificado, o rendimento máximo também foi atingido aos 90 minutos com o valor de 88,4% de biodiesel, mas como o prolongamento da reacção até 90 minutos acarreta um custo adicional de energia, podemos admitir que um rendimento de 86,7% aos 60 minutos do ensaio modificado é bastante satisfatório.

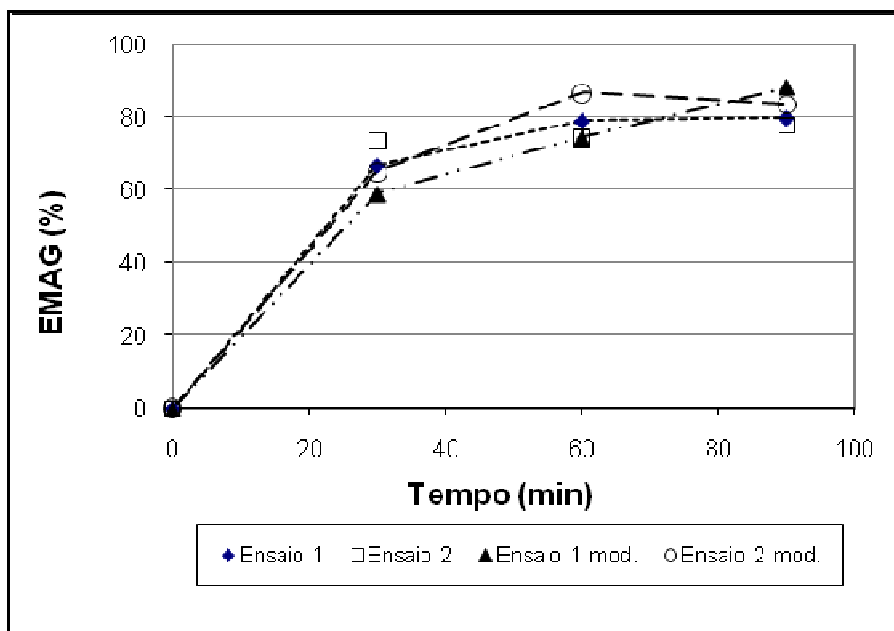


Fig. 30 – Evolução da produção de ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG) no reactor piloto ao longo de 90 minutos de reacção

O máximo estimado pelo modelo à escala laboratorial de 97% para a produção de EMAG aos 30 minutos, não se verificou à escala piloto. O máximo de rendimento em biodiesel obtido à escala piloto para os 30 minutos foi de 73%. Esta situação pode eventualmente explicar-se por limitações de transferência de massa entre o óleo e o metanol, uma vez que a agitação do meio reaccional é feita por recirculação externa do meio reaccional.

6.6.1. Caracterização do biodiesel de óleo de cardo

O resultado das principais análises realizadas ao biodiesel está apresentado no quadro 15. A análise completa, com todos os parâmetros da directiva DIN EN 14214, encontra-se em anexo.

Quadro 15 – Principais resultados da análise ao biodiesel

Parâmetros	Método	Resultado	Limites legais DIN EN 14214		Unidades
			Min.	Máx.	
Teor de éster	DIN EN 14103	>99	96,5	-	% (m/m)
Viscosidade a 40°C	DIN EN ISO 3104	4,216	3,5	5,0	mm ² /s
Massa Volúmica a 15°C	DIN EN ISO 12185	884,5	860	900	kg/m ³
Ponto de Ignição	DIN EN ISO 3679	178	120	-	°C
Índice de acidez	DIN EN 14104	0,239	-	0,5	mg KOH/g
Índice de iodo	DIN EN 14111	126	-	120	g Iodo/100g
Número de Cetano	IP 498	51,6	51,0	-	-
Teor de Enxofre	DIN EN ISO 20884	2,1	-	10,0	mg/kg
Resíduo de Carbono (10%)	DIN EN ISO 10370	0,01	-	0,3	% (m/m)
Teor de Fósforo	DIN EN 14107	<0,5	-	10,0	mg/kg
Metais I (Na + K)	DIN EN 14108/109	<0,5	-	5,0	mg/kg
Metais II (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg

Segundo a directiva DIN EN 14214 que estabelece os teores mínimos e máximos permitidos por lei, o biodiesel proveniente de óleo de sementes de cardo, está dentro dos limites legais para todos os parâmetros, à excepção do índice de iodo que se apresenta ligeiramente superior. Contudo, mediante mistura do biodiesel de óleo de cardo com outro de índice de iodo inferior, facilmente se consegue ultrapassar esta situação.



Fig. 31 – Autocarro da feira de Santarém 2007

O biodiesel produzido foi usado numa acção de demonstração num autocarro na feira agrícola de Santarém 2007 (Fig. 31).

7. CONCLUSÕES

Da realização deste trabalho, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- As sementes de cardo apresentam uma humidade de 7,8% e um teor em óleo de 22,4% (base seca).
- A extracção mecânica do óleo das sementes obteve, um rendimento de 74%, relativamente à extracção por solvente.
- O óleo de cardo bruto apresentou um grau de acidez baixo (0,6%), o que permite a sua utilização para produção de biodiesel sem necessitar de uma neutralização prévia. O índice de iodo do óleo bruto foi de 122, valor não muito superior a 120, valor limite estabelecido. O índice de cetano, que mede a auto-ignição do óleo foi de 46,14 inferior ao do gasóleo que é de 50. Estes valores impedem a utilização do óleo de cardo como biocombustível, pelo que foi necessário convertê-lo em (EMAG) ésteres metílicos de ácidos gordos (Biodiesel).
- À escala laboratorial, os maiores rendimentos em ésteres metílicos (97%) foram obtidos aos 30 minutos de reacção, a uma temperatura de 52°C para uma razão molar metanol/óleo de 6,4 e concentração de catalisador 1,4%. Na validação do modelo à escala laboratorial obteve-se 94% de EMAG aos 30 minutos de reacção. A reacção atingiu um *quasi*-equilíbrio logo após 15 minutos.
- À escala piloto, com um modelo de reactor caseiro de 15L de capacidade, o maior rendimento em ésteres nas condições óptimas foi conseguido aos 90 minutos, mas com um máximo de rendimento de 88%. Tal pode ser devido às limitações de transferência de massa entre o óleo e o metanol, uma vez que a agitação é feita neste equipamento por recirculação externa do meio reaccional.
- As análises realizadas aos parâmetros do biodiesel de óleo de cardo, produzido no reactor piloto e após purificação, estão dentro dos limites legais impostos pela DIN EN 14214. À excepção do índice de iodo que é de 126 sendo ligeiramente superior ao limite imposto (120). No entanto, a mistura do biodiesel de óleo de cardo com outro de índice de iodo inferior, facilmente repõe este valor dentro dos limites legais.
- O óleo de sementes de cardo revelou ser adequado para a produção de biodiesel de qualidade.
- O cardo demonstrou ser uma cultura energética como oleaginosa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Basnizki, Y., Zohary, D. Breeding of seed planted artichoke. *PI Breed.* 1994; Rev. 12, 253-269
- Benjelloun-Mlayah B, de Lopez S, Delmas M. Oil and paper pulp from *Cynara cardunculus*: preliminary results. *Industrial crops and products.* 1996; (6):233-236.
- Borges S. Produção de biocombustíveis a partir de óleo de colza. Relatório do trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia. 1999; (68): 7-24.
- Costa M. A J. Utilização de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos. Relatório do trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia. 1994.
- Decreto-Lei n.º 62/2006 do Ministério da Economia e da Inovação, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.
- Dhanda, K. S. Experiences and Expectations from *Jatropha* Plantations, Proceedings of the International Conference on Biofuels, India, May 2003.
- Dorado MP, Ballesteros E, Almeida JA, Schellet C, Lohrlein HP, Krause R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils. *Trans ASAE* 2002; 45 (3):525-529.
- Enciner JM, Gonzalez JF, Rodriguez JJ, Tajedor A. Biodiesel fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels* 2002; 16:443-450.
- Erickson M. D. Interesterification, in: *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Ed. D. R. Erickson, AOCS Press and United Soybean Board. 1995: 277-296.
- Fernandes J.F, Ferreira-Dias S. Production of biodiesel from crude and refined olive residue oil. *1st World conference on biomass for energy and industry.* 2000; 586-589.

- Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984; 61 (10):1638-1643.
- Fuduka H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 2001; 92 (5): 405-416.
- Gominho J, Fernández J, Pereira H. *Cynara Cardunculus* L. A new fiber crop for pulp and paper production. *Ind Crops Prod* 2001; 13:1-10.
- Johnson L. A., Myers D. J. Industrial uses for soybeans, in: *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Ed. D. R. Erickson, AOCS Press and United Soybean Board. 1995: 410-417.
- Krisnangkura K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986: 63 (4) 552-553.
- Legislação Internacional. Protocolo de Quioto à convenção sobre alterações climáticas. ONU. 1997.
- Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 1999; 70:1-15.
- Mazumbe J. Estudos de extracção e caracterização do óleo de cardo (*Cynara Cardunculus* L.) Relatório do trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia. 2000; 26-35.
- Montgomery D. C. Response Surface Methods and Designs, in: *Design and analysis of experiments*. Ed. John Wiley & Sons. 1991: 521-568.
- Nag A, Bhattacharya S, De K.B. New utilization of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995: 72 (12) 1591-1593.
- Nielsen P.M., Brask J., Fjerbaek L. Enzymatic biodiesel production: technical and economical considerations, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008: 110, 692-700.
- NP-903. Determinação do índice de acidez e da acidez. Direcção Geral da Qualidade. 1972:3.

- NP-940. Determinação do índice de saponificação e o índice de ésteres. Direcção Geral da Qualidade. 1972:3.
- NP-941. Determinação do índice de iodo. Direcção Geral da Qualidade. 1972: 4.
- Parmentier J. Oils and fats manual – A comprehensive treatise, properties, production, applications, Ed. Karleskind A. and Wolf J-P; vol 1, *Lavoisier Publishing*, Paris. 1996; 1043.
- Sonnatag N.O.V. Fat splitting, esterification and interesterification, in: *Bailey's Industrial Oil and Fats Products*. Ed. Daniel swern, cap.2, A Wiley-Interscience Publication. 1982: 97-173.
- The European standards for fatty acid methyl ester EN 14213 and EN 14214 define the world wide highest quality for biodiesel.
- Vermeersch G. Main Industrial Uses of Fats, in: *Oils and Fats Manual – A Comprehensive Treatise. Properties, Production, Applications.*, Ed. A. Karleskind e J. P. Wolff. Vol. 2, cap. 15, Intercept Ltd. 1996: 1433-1560.
- Vilmorin-Andrieux. The vegetable garden: Illustrations, Descriptions, and culture of the garden vegetables of cold and temperate climates, *Ed. John Murray, Lda*. London; 1885.
- Weisberg S. *Applied Linear Regression*. Ed. John Wiley & Sons. 1985: 216-219.
- Wiklund A. The genus *Cynara* L. (*Asteraceae-cardueae*). *Bot. J. Linnean Soc.* 1992; 109:75-123.
- Wood R. Sample Preparation, Derivatization and Analysis, in: *Analysis of Fats, Oils and Derivates*, Ed. Edward G. Perkins, cap.15, AOCS Press, Illinois, USA. 1993: 236-269.
- Zhou W, Konar SK, Boocock DGV. Ethyl esters from the single-phase base-catalysed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003; 80(4):367-371.

ANEXO